

Université de Montréal

Processus de nucléation et de cristallisation du silicium liquide à l'aide
du potentiel de Stillinger-Weber

par
Philippe Beaucage

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Juin, 2004



QC

3

U54

2004

V. COB



AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Processus de nucléation et de cristallisation du silicium liquide à l'aide
du potentiel de Stillinger-Weber

présenté par:

Philippe Beaucage

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Michel Côté,	président-rapporteur
Normand Mousseau ,	directeur de recherche
Remo A. Masut,	membre du jury

Mémoire accepté le:

REMERCIEMENTS

Je veux remercier plusieurs personnes qui ont contribué de façon positive à mes études et à ma recherche dont le fruit est ce mémoire. Je remercie tout d'abord mon directeur de recherche, Normand Mousseau, qui a su exiger le meilleur de moi-même et qui a énormément donné en retour autant en terme de conseils précieux que de temps. Il m'a fait découvrir l'univers de la recherche en physique et plusieurs personnes qui en font partis.

Je tiens à remercier les professeurs Michel Côté, qui m'a initié avec un superbe projet sur les cristaux de neige à la recherche, et Laurent J. Lewis pour leur aide en diverses occasions. Je souligne également la collaboration de Gérard Barkema et de son groupe lors de maintes discussions et pour la première version du code d'analyse des blocs cristallins élémentaires.

Merci à mes colocataires de bureau et autres membres du groupe de physique numérique des matériaux en autre, Jean-François, Fedwa et Danny.

Finalement, je remercie mes parents, Hélène et Pierre, ma soeur, Marie-Claude, pour leur constant soutien de même que tous mes amis, en particulier Alexandre et ma copine Marjolaine, qui rendent ma vie plus agréable chaque jour.

À tous, je leur souhaite une vie heureuse remplie de beaux et grands défis.

RÉSUMÉ

Nos travaux de recherche portent sur le processus de nucléation du silicium liquide à l'aide de simulations numériques. Nous avons montré pour la première fois que le silicium, décrit par le potentiel SW, pouvait cristalliser en des temps accessibles par la dynamique moléculaire c'est-à-dire, à l'intérieur de 10 nanosecondes. Le silicium liquide à pression nulle se transforme en amorphe en dessous de la température de fusion après avoir subi une transition liquide/liquide de type premier ordre vers 1060 K. Nous avons également démontré que le silicium liquide possède très peu de structures wurtzite contrairement aux spéculations voulant qu'il soit composé de structures wurtzite et étain-blanc. Ensuite, les nano-cristaux dans le liquide surfondu, grâce à nos critères de reconnaissance des structures cristallines, affichent un comportement de la nucléation conforme à la théorie classique de la nucléation (TCN). Nous remarquons que la cristallisation du liquide contenant 10648 atomes ne dure que 2 ns à partir du moment où un cristallite de taille sur-critique, c'est-à-dire d'environ 200 atomes, apparaît. Par ailleurs, la TCN et nos résultats confirment que les temps de vie des nano-cristaux sous-critiques suivent une distribution gaussienne inverse. Nous constatons que les temps de vie sont en moyenne très courts, voire quelques picosecondes. Par contre, nous obtenons un désaccord par rapport à la TCN quant à la courbe d'énergie libre des cristallites.

Mots-clés : Nucléation, Cristallisation, Liquide surfondu, Silicium, Potentiel de Stillinger-Weber, Transition de phase, Transition liquide/liquide, Cristallites, Nano-cristaux

ABSTRACT

Our research project analyzes the process of nucleation from liquid silicon using computer simulations. We have shown for the first time that silicon, described by SW potential, can crystallize in a time-scale accessible by molecular dynamics : in less than 10 nanoseconds. Liquid silicon at zero pressure transforms to an amorphous state below the melting temperature after undergoing a first order liquid/liquid transition near 1060 K. We have also demonstrated that liquid silicon has few wurtzite structures in opposition to recent speculations that propose that its composition is mainly characterized by wurtzite and white-tin structures. Nano-crystals in supercooled liquid display a behaviour for nucleation which conforms to classical nucleation theory (CNT). We noticed that the crystallization of a liquid silicon containing 10648 atoms lasts less than 2 ns from the moment where a crystallite of over-critical size, about 200 atoms, appears. In addition, CNT and our results confirm that the lifetime distribution of nano-crystals with an under-critical size follows an inverse gaussian distribution. We see that the mean lifetimes are small, in the order of a picosecond. On the other hand, we obtain a discrepancy with CNT for the free energy curve of crystallites.

Key-words : Nucleation, Crystallization, Supercooled liquid, Silicon, Stillinger-Weber potential, Phase transition, Liquid/liquid transition, Crystallites, Nano-crystals

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES ANNEXES	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES	xiv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : POTENTIEL ET DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	7
1.1 Énergie d'interaction interatomique	8
1.1.1 Différents potentiels interatomiques pour le silicium	9
1.1.2 Potentiel de Stillinger-Weber (SW)	11
1.1.3 Potentiel modifié de Stillinger-Weber (mSW)	12
1.2 Dynamique moléculaire (DM)	14
1.2.1 Résolution numérique des équations du mouvement	16
1.2.2 Ensemble canonique (NVT)	17
1.2.3 Ensemble isotherme-isobare (NPT)	19
1.2.4 Quantités thermodynamiques, cinétiques et structurales	21
CHAPITRE 2 : SILICIUM LIQUIDE	25
2.1 Diagramme de phase	26
2.1.1 Température de fusion	26
2.1.2 Densité	28
2.2 Structure liquide	31

2.3	Transition liquide/liquide	35
2.3.1	Pression nulle	39
2.3.2	Pression négative	44
2.3.3	Potentiel modifié	45
2.3.4	Haute pression	48
CHAPITRE 3 : THÉORIE CLASSIQUE DE NUCLÉATION		50
3.1	Historique	52
3.2	Approche thermodynamique	54
3.3	Approche cinétique	57
CHAPITRE 4 : NUCLÉATION DU SILICIUM		61
4.1	Recherches antérieures	62
4.2	Structures cristallines élémentaires	65
4.3	Signatures d'une transition de phase	68
4.4	Caractérisation des cristallites	76
4.4.1	Stabilité	77
4.4.2	Temps de vie	81
4.4.3	Énergie Libre	84
CONCLUSION		91
BIBLIOGRAPHIE		101

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Potentiel chimique	95
Annexe II :	Chaleur latente	97
Annexe III :	Intégration thermodynamique	98

LISTE DES FIGURES

1	Cristal de glace produit par U. Nakaya dans son laboratoire au Japon.	1
2	Évolution dans le temps de la nucléation et cristallisation du silicium liquide.	4
3	Couche de quasi-liquide à la surface de la glace obtenue par simulations numériques.	5
1.1	Structure diamant du silicium.	9
1.2	Illustration de la technique d'activation et de relaxation.	15
2.1	Blocs liquide et cristal joints ensemble pour déterminer la température de fusion.	27
2.2	Convergence de la température vers le point de fusion pour différentes températures de départ.	28
2.3	Densité moyenne en fonction de la température pour le silicium cristallin et liquide.	29
2.4	Fonctions de distribution radiale pour le liquide SW à 1250 , 1700 et 2900 K dans l'ensemble NPT à pression nulle et dans l'ensemble NVT à densité constante de 2.32 g/cm ³	33
2.5	Fonctions de distribution radiale pour le liquide SW surfondu (1250 K) à différentes densités.	34
2.6	Diagramme de phase de l'eau.	36
2.7	Transition entre les phases cristallines (X), liquides (L) et gazeuses (G) de l'eau.	36
2.8	Les relations de phase schématiques entre le liquide stable, de basse densité (LDL), de haute densité (HDL) et l'amorphe de basse densité (LDA) et de haute densité (HDA) pour l'eau.	37
2.9	Diagramme de phase pour le potentiel harmonique gaussien SPC/E de l'eau.	38
2.10	Densité et énergie en fonction de la température et du temps pour un liquide maintenu à pression constante de 0 GPa.	39
2.11	Densité moyenne, énergie moyenne et diffusion en fonction de la température pour un liquide maintenu à pression constante de 0 GPa.	40

2.12	Fonctions de distribution radiale du système autour de la température de transition dans l'ensemble NPT et NPH.	41
2.13	Proportion d'atomes appartenant aux structures cristallines et déplacement carré moyen des atomes pour les configurations liquides refroidies et amorphe chauffé à 1050 K.	43
2.14	Densité et énergie en fonction de la température et du temps pour un liquide maintenu à une pression constante de -2 GPa.	44
2.15	Densité moyenne, énergie moyenne et diffusion en fonction de la température pour un liquide maintenu à pression constante de -2 GPa.	45
2.16	Densité moyenne, énergie moyenne et diffusion en fonction de la température pour un liquide maintenu à pression constante de 0 GPa avec le potentiel modifié $\lambda = 1.05 \lambda_0$	46
2.17	Fonctions de distribution radiale du système autour de la température de transition dans l'ensemble NPT et NPH.	47
2.18	Comparaison des FDR du liquide à haute pression entre les données expérimentales et les simulations numériques dans l'ensemble NPT à 1700 K.	48
3.1	Phases du processus de nucléation.	51
3.2	Énergie libre en fonction de la taille des cristallites.	53
3.3	Énergie libre de Gibbs en fonction du rayon des cristallites.	55
3.4	Concentration des cristallites sous-critiques dans l'état stationnaire.	58
4.1	Blocs cristallins élémentaires : diamant et wurtzite.	66
4.2	Évolution dans le temps de la nucléation et cristallisation du silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm ³	73
4.3	Énergie, pression, diffusion et fonction de distribution radiale pour le silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm ³	74
4.4	Nombre de blocs élémentaires par atome, proportion d'atomes appartenant aux structures cristallines et nombre de cristallites indépendants pour le silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm ³	75

4.5	Évolution du cristallite stable pour le silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm ³	77
4.6	Distribution des temps de vie pour les cristallites atteignant une taille maximale de 10 et 30 atomes.	83
4.7	Énergie libre (divisée par $k_B T$) des cristallites en fonction de leur taille lors de simulations NVT.	85
4.8	Énergie libre (divisée par $k_B T$) des cristallites en fonction de leur taille lors de simulations NPT.	86
4.9	Énergie libre (divisée par $k_B T$) des cristallites en fonction de leur taille lors de simulations NVT et NPT.	88

LISTE DES TABLEAUX

1.1 Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber (SW) et du potentiel modifié de Stillinger-Weber (mSW) pour le silicium.	12
2.1 Coordination moyenne du liquide SW stable et surfondu dans l'ensemble NPT à pression nulle et dans l'ensemble NVT à densité constante de 2.32 g/cm ³	33
4.1 Distance des voisins les plus près dans un cristal de silicium à 0 K. . .	67
4.2 Caractéristique du nano-cristal stable qui engendre la cristallisation du liquide surfondu.	78
4.3 Caractéristique de la taille du cristallite stable avant le régime stationnaire.	79
4.4 Présence des atomes constituant le cristallite stable.	80
III.1 Pression moyenne du solide et liquide en fonction du volume pour l'intégration thermodynamique.	100

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

- ART : Technique d'activation et de relaxation
- CC : Réseau cubique centré
- CFC : Réseau cubique à faces centrées
- CS : Réseau cubique simple
- DM : Dynamique moléculaire
- EDIP : Potentiel interatomique dépendant de l'environnement local
- FDR : Fonction de distribution radiale
- LJ : Potentiel de Lennard-Jones
- MC : Monte Carlo
- mSW : Potentiel de Stillinger-Weber modifié
- NPE : Ensemble isobare-isoénerie (nombre de particules, pression et énergie constants)
- NPH : Ensemble isobare-isoenthalpie (nombre de particules, pression et enthalpie constants)
- NPT : Ensemble isotherme-isobare (nombre de particules, pression et température constants)
- NVE : Ensemble micro-canonique (nombre de particules, volume et énergie constants)
- NVT : Ensemble canonique (nombre de particules, volume et température constants)
- Si : Silicium
- SiO₂ : Silice
- SW : Potentiel de Stillinger-Weber
- TCN : Théorie classique de la nucléation

INTRODUCTION

La nucléation est le processus par lequel un nouvel état de la matière se développe à partir d'une ancienne phase. Il peut s'agir, entre autres, de la nucléation de gouttelettes liquides dans un gaz ou de la formation des cristaux dans un liquide, tout dépend des conditions imposées à l'échantillon. Lorsqu'on parle de la nucléation de la phase cristalline à partir du liquide, il s'agit de l'émergence de nano-cristaux précurseurs à la cristallisation du matériau. Ce phénomène courant est particulièrement ressenti et observé à l'hiver où la température extérieure atteint des valeurs en dessous du point de congélation de l'eau. Une manifestation remarquable de la cristallisation demeure la précipitation de flocons de neige composés d'une multitude de cristaux de glace. La complexité et la symétrie de ces cristaux produisent leur extraordinaire beauté.

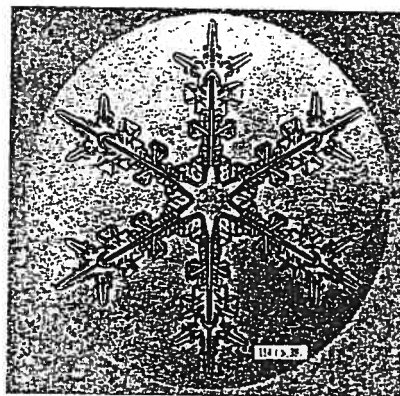


FIG. 1: Cristal de glace produit par U. Nakaya dans son laboratoire au Japon ^[1].

En mars 2002 est paru un article intitulé "Water caught in the act of freezing" en page couverture de la prestigieuse revue Nature ^[2]. Cet article décrit la nucléation et la cristallisation de l'eau par des méthodes numériques en exposant le passage de l'état liquide à solide des molécules H_2O . Les chercheurs ont performé plusieurs trajectoires de dynamique moléculaire et une seule d'entre elles offrait une transition de phase à 230 K. Ces simulations dans l'ensemble canonique contenaient 512 molécules d'eau et duraient environ $1 \mu s$ en temps réel ce qui équivaut à plusieurs mois de calcul sur un super-ordinateur. Auparavant, aucune simulation n'était parvenue à observer la cristallisation d'un matériau complexe tel que l'eau, élément essentiel à la vie, ou le semi-conducteur le mieux connu de l'industrie et le plus

abondant sur terre qu'est le silicium.

La compréhension détaillée du processus de nucléation et de cristallisation pour le silicium peut amener à des découvertes majeures tant au niveau de la recherche fondamentale que technologique. Puisque le silicium est un des matériaux les plus utilisés en industrie, comprendre son processus de nucléation permettrait entre autre de générer en laboratoire des cristaux ou des amorphes de façon efficace et moins coûteuse en les fabriquant dans leurs conditions optimales. De plus, nous pourrions étendre nos connaissances pour expliquer les mystères de la glace et des cristaux de neige. La cristallisation du silicium et des colloïdes pourraient également servir de point de référence pour la cristallisation de protéines et, en fin de compte, guérir certaines maladies comme les cataractes pour les yeux.

Toutefois, un phénomène dynamique comme la nucléation et la cristallisation est difficile à observer à l'échelle atomique malgré le développement des microscopes (microscope électronique, à positrons, à force atomique, etc.). D'abord, la cristallisation se produit très rapidement à travers tout l'échantillon (autour de 10^{-6} secondes pour une couche mince de 300 nanomètres d'épaisseur ^[3]. Ensuite, la probabilité de tomber sur le cristallite qui engendrera la cristallisation du matériau est infime compte tenu de la taille macroscopique de l'échantillon par rapport au nano-cristal. Par contre, la physique numérique permet de simuler des phénomènes naturels, de suivre leur évolution en temps réel et de les analyser à l'échelle atomique. Il s'agit d'un avantage considérable de pouvoir suivre le parcours de chaque atome de l'échantillon. La puissance de calcul actuelle découlant du développement des super-ordinateurs ouvre la voie aux travaux de recherches sur des systèmes de grande taille (10^4 particules) qui durent plusieurs nano-secondes en temps réel. Malgré tout, il n'est pas toujours aisé d'étudier la cristallisation de matériaux complexes. Le temps nécessaire pour qu'un phénomène stochastique comme l'apparition d'un noyau cristallin dans un liquide métastable dû aux fluctuations thermiques se produise peut demeurer trop long par rapport au temps accessible avec la dynamique moléculaire.

Avant les travaux de Matsumoto ^[2] sur la cristallisation de 512 molécules d'eau, aucun des potentiels semi-empiriques modélisant les interactions interatomiques n'étaient parvenus à cristalliser en partant de la phase liquide à l'exception des potentiels Lennard-Jones. Ces modèles pour les matériaux de type gaz rares, plus simples que les matériaux covalents, cristallisent en structure compacte CC ou CFC.

Leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques lors de la nucléation sont bien connues dans l'ensemble canonique (NVT) et isotherme-isobare (NPT) car ils ont longtemps été les cobayes des physiciens théoriques [4-6]. Ainsi, ils parviennent à estimer la taille critique pour engendrer la cristallisation du système et calculent la barrière d'énergie à la nucléation et le pré-facteur cinétique.

Les matériaux covalents, quant à eux, ont l'avantage de posséder une structure particulièrement bien définie dans la phase solide et liquide. Les matériaux tétravalents, comme l'eau (H_2O), la silice (SiO_2) et le silicium (Si), montrent de grandes variations au niveau de la densité et des propriétés structurales entre le liquide et le solide. Ces matériaux possèdent une coordination et une orientation des angles de liaisons spécifiques à chaque phase contrairement au système L-J dont la densité ne change que légèrement lors de la cristallisation. Les premières recherches sur la nucléation et la cristallisation de matériaux covalents ont débuté après le développement du potentiel semi-empirique de Stillinger-Weber pour le silicium. Ce potentiel possède une composante à trois corps pour favoriser la structure tétraédrique alors que les potentiels de type L-J ne possèdent qu'un terme à deux corps. Les premières études s'intéressaient à la croissance épitaxiale cristalline et analysaient la vitesse de croissance du front cristallin à l'interface planaire solide/liquide [7,8]. Très tôt, les chercheurs se sont aperçus que le potentiel SW ne cristallisait pas directement à partir de la phase liquide ou du moins la cristallisation ne se produisait pas dans un intervalle de temps inférieur à 1 ns pour des systèmes de tailles moyennes (environ 500 atomes) [9-11]. Afin de contrer cette défaillance, d'autres chercheurs ont incorporé "à la main" un nano-cristal dans le liquide pour suivre son développement [5,12,13]. Ainsi, ils génèrent un liquide d'où il prélève un noyau sphérique qui est remplacé par un noyau cristallin de même taille. Le problème de telles simulations vient de la forme sphérique initiale accordée aux nano-cristaux. Bien que la théorie classique de la nucléation stipule qu'un cristallite a tendance à posséder une forme compacte pour réduire son énergie de surface, les nano-cristaux de silicium ne possèdent pas une forme sphérique dû en partie à leur structure diamant rigide (figure 2). La première étape de nos recherches était donc d'obtenir la transition de phase vers l'état cristallin directement du liquide sans influencer la forme des nano-cristaux.

Dernièrement, beaucoup de travaux étudiant le processus de nucléation ont utilisé

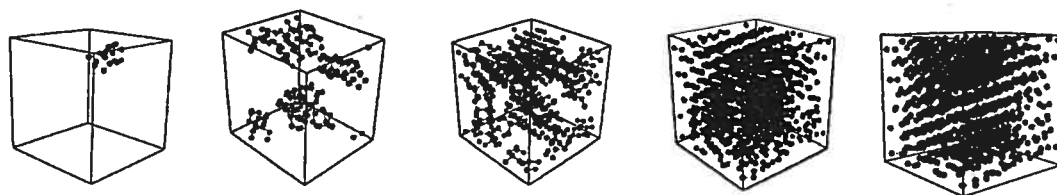


FIG. 2: Évolution dans le temps (environ 2 ns au total) de la nucléation et cristallisation du silicium liquide. Le système contient un total de 1000 atomes représentés par une version modifiée du potentiel de SW (mSW) où seulement les atomes appartenant aux structures cristallines sont montrés. Les différents tons de gris représentent des cristallites indépendants.

des systèmes colloïdaux ^[14,15] et des protéines sphériques ^[16,17]. Expérimentalement, ces molécules massives et volumineuses se déplacent plus lentement et sont, par le fait même, plus faciles à suivre au microscope. Sur le plan théorique, la théorie classique de la nucléation s'applique adéquatement au développement de la cristallisation pour ces systèmes. Cette théorie phénoménologique développée dans les années 1920-1930 décrit la formation d'une nouvelle phase partant d'une phase métastable. Cette description est basée sur le fait que les nano-cristaux initiaux sont formés spontanément dans le liquide surfondu puis, évoluent par absorption ou évaporation de particules à leur surface. S'ils possèdent une taille supérieure à la taille critique, le cristallite croît pour engendrer la nouvelle phase. Cette théorie donne un portrait réaliste de la nucléation pour les systèmes colloïdaux, mais elle n'a pas été mise à l'épreuve pour des systèmes plus structurés où les cristallites possèdent une forme non-sphérique.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés au liquide dans la région métastable qui est le berceau de la nucléation. Des études sur les colloïdes ^[14,17] montrent que la nucléation est favorisée si le nano-cristal est englobé d'une couche fluide plus dense que le liquide c'est-à-dire de densité avoisinante au cristal. Dans ce cas, la phase liquide posséderait deux ou plusieurs structures thermodynamiquement distinctes, c'est-à-dire polymorphes. L'idée de phases liquides différentes date des travaux expérimentaux de Faraday en 1860 sur l'adhérence entre deux blocs de glace. Il montra en laboratoire que les blocs de glace re-gèlent ensemble pour ne former qu'un seul bloc à pression nulle et à 0° C ^[18]. Il était clair que ni la pression ni la température ne pouvait jouer un rôle dans ce phénomène. Donc, Faraday postula l'existence d'une couche de quasi-liquide à la surface de la glace (figure 3). Ces

deux dernières décennies, beaucoup de recherches sur le sujet ont été tentées pour expliquer les particularités de l'eau dans les phénomènes environnementaux dont l'électrification des nuages, la formation des cristaux de neige, la congélation des sols, etc. [19]. Récemment, plusieurs articles ont été publiés sur les transitions de phase liquide/liquide. Des simulations numériques ont montré que cette transition pouvait avoir lieu pour des matériaux tétravalents tels que l'eau et la silice [20-23]. Cependant, les preuves expérimentales manquent parce que la transition liquide/liquide se situe généralement dans la région métastable du liquide qui est difficile à atteindre en laboratoire à cause de l'amorphisation ou de la cristallisation qui s'ensuit. Par contre, nous avons la preuve qu'un changement structural du liquide se produit à haute pression dans le cas du silicium [24], germanium [25] et phosphore [26]. Si une telle transition est présente pour le silicium liquide, elle aurait un impact majeur sur le processus de nucléation plus précisément sur la barrière d'énergie à la nucléation. Nous avons donc consacré beaucoup d'effort pour observer des phases liquides distinctes du silicium.

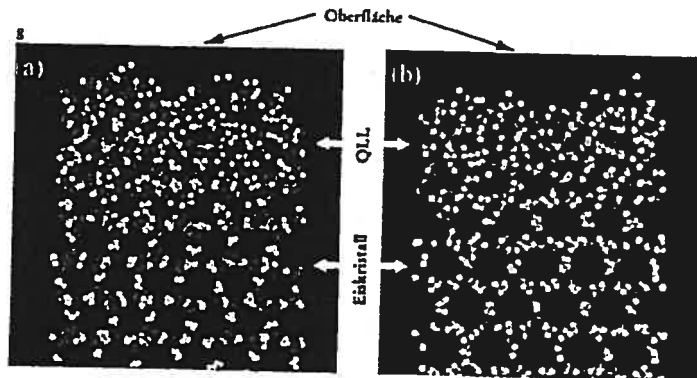


FIG. 3: Couche de quasi-liquide à la surface de la glace obtenue par simulations numériques pour les plans [0001] (gauche) et [1010] (droite). Les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont en rouge et blanc, respectivement. Cette figure provient d'un ancien site internet.

La motivation globale de nos recherches est d'apporter une meilleure compréhension de la nucléation et cristallisation du silicium et, par extension, des matériaux tétravalents. Nos objectifs principaux sont d'étudier les propriétés thermodynamiques entourant la transition de phase, de caractériser la structure et la dynamique des cristallites dans le liquide surfondu pendant la nucléation et finalement, de confronter nos résultats à la théorie classique de la nucléation. Nous acquerrons ainsi une vision détaillée du processus de nucléation.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre décrit la méthode utilisée lors de nos simulations c'est-à-dire, le choix du potentiel semi-empirique et la méthode de la dynamique moléculaire. Nous abordons la façon d'écrire les équations du mouvement pour générer des trajectoires dans l'ensemble canonique et isotherme-isobare. Nous exposons également les équations permettant de calculer numériquement certaines quantités thermodynamiques tel que la pression.

Au second chapitre, nous nous intéressons au diagramme de phase du silicium et plus particulièrement à l'état liquide. Dans un premier temps, nous expliquons la méthode utilisée pour déterminer la température de fusion du potentiel SW. Puis, nous étudions le diagramme de phase du silicium liquide, voire le comportement de la densité avec la température. Nous analysons ensuite la structure du liquide en variant la température, pression et densité. Enfin, nous mettons l'accent sur la transition liquide/amorphe ainsi que le silicium liquide à haute pression où la transition liquide/liquide est aussi susceptible de se produire.

Le chapitre 3 décrit les fondements de la théorie classique de la nucléation. Grâce à l'approche thermodynamique et cinétique, nous arrivons à calculer analytiquement la taille critique et la barrière d'énergie à la nucléation de même que le taux de nucléation c'est-à-dire la probabilité d'obtenir un nano-cristal de taille critique à travers tout l'échantillon par unité de temps.

Finalement, le chapitre 4 est consacré à la nucléation et cristallisation du silicium. Nous y présentons d'abord un historique des recherches passées ainsi que des critères favorables pour déterminer les régions cristallines dans le liquide surfondu. Par la suite, nous exposons toutes les signatures d'une transition de phase que nous avons observées lors de nos simulations. Nous avons ensuite caractérisé la stabilité, les temps de vie et l'énergie libre des cristallites à l'aide de la théorie classique de la nucléation.

CHAPITRE 1

POTENTIEL ET DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Afin d'élaborer un modèle atomique réaliste, on doit simuler toutes les interactions entre les atomes qu'elles soient de type covalentes, ioniques ou Van der Waals. Idéalement, on devrait utiliser les équations de la mécanique quantique et les intégrer numériquement, mais on arrive avec peine à calculer analytiquement l'hamiltonien d'un seul atome au-delà de l'hydrogène. Dans la pratique, en utilisant des machines très performantes, on parvient à résoudre l'équation de Schrödinger pour un système contenant qu'un petit nombre d'atomes. Nous devons donc recourir à des approximations pour calculer les forces interatomiques. Des méthodes de calculs quantiques récentes *ab initio* comme la théorie de la fonctionnelle de la densité sont limitées à quelques centaines d'atomes vu la puissance de calcul actuelle. Lorsqu'on désire travailler sur des modèles ne contenant quelques milliers d'atomes dans le but d'obtenir un système fidèle au matériau macroscopique et se soustraire aux effets des conditions frontières périodiques, on doit recourir aux potentiels semi-empiriques. Les paramètres de ces potentiels sont ajustés aux données expérimentales du matériau de façon à obtenir les meilleurs accords dans les différentes phases solides, liquides et gazeuses. La forme des potentiels semi-empiriques est généralement assez simple pour permettre une optimisation des programmes de simulation comme la dynamique moléculaire (DM) qui intègre les équations de Newton. Il importe donc de choisir un potentiel interatomique qui soit réaliste et efficace puisque 90% du temps accordé sur une machine lors d'une simulation de dynamique moléculaire est dispensé aux calculs de l'énergie et des forces sur chaque atome.

Dans un premier temps, nous allons discuter des potentiels interatomiques et plus particulièrement du potentiel de Stillinger-Weber (SW) ainsi que de la version modifiée (mSW). Ensuite, nous allons décrire la dynamique moléculaire qui permet de simuler des trajectoires dans l'ensemble micro-canonique (NVE), canonique (NVT) et isotherme-isobare (NPT). Finalement, nous définissons notre calcul de certaines quantités thermodynamiques comme la température et la pression.

1.1 Énergie d'interaction interatomique

Il est possible de calculer l'énergie d'un solide à N corps en tenant compte de plusieurs types d'interactions. De façon générale, nous avons la formulation suivante :

$$E = \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) \\ + \dots + \sum_{\{\vec{r}_i\}} U_N(\{\vec{r}_i\})$$

Le premier terme provient des forces extérieures au système comme la pression et les champs électriques, magnétiques ou gravitationnels. Le second terme représente les interactions à deux corps. Elles sont radiales et maintiennent les atomes à une certaine distance les uns des autres. Pour les matériaux très dilués ou très compacts, ce seul terme peut constituer une bonne approximation. Dans le premier cas, les atomes sont suffisamment éloignés pour que l'angle entre eux n'ait que peu d'effet sur le potentiel tandis que dans le second, les atomes possèdent une coordination (nombre de premiers voisins) très élevée ce qui réduit considérablement les degrés de liberté de chacun. Un exemple largement utilisé de potentiel à deux corps est celui de Lennard-Jones qui simule les interactions pour un système composé d'atomes de type gaz rare. Ce potentiel simple permet de simuler efficacement des systèmes de structures compactes : CS, CC, CFC.

Dans le cas du silicium, le terme à trois corps est nécessaire pour prédire la configuration d'énergie minimale du cristal. Le silicium cristallin possède une structure diamant, alors la dépendance angulaire par rapport aux plus proches voisins est cruciale car les atomes sont disposés selon une géométrie bien précise faisant des angles tétraédriques de 109.47° (figure 1.1). De plus, le potentiel doit être assez flexible pour qu'à l'état liquide il perde la structure cristalline diamant de coordination 4 et que celle-ci augmente à une valeur supérieure à 6.

Pour accroître leur efficacité, les potentiels semi-empiriques sont généralement tronqués à un certain rayon de coupure de sorte que l'interaction est à courte portée. Ce rayon de coupure est la distance à partir de laquelle l'interaction est assez faible pour être négligée. La troncature du potentiel facilite l'utilisation des conditions frontières périodiques qui permettent de simuler un système infini et donc, de se

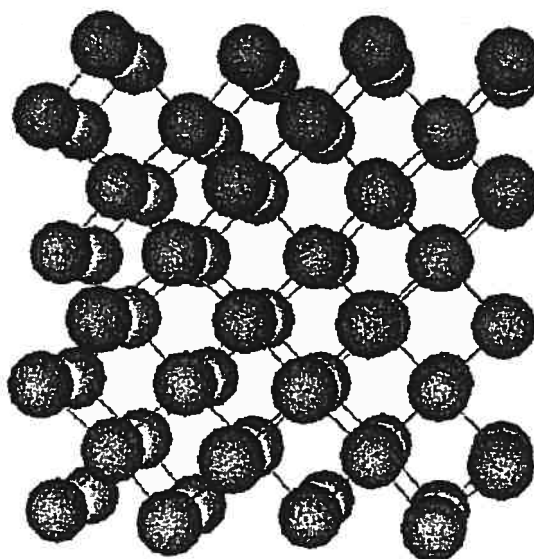


FIG. 1.1: Structure diamant du silicium.

soustraire aux effets de surface. Dans de telles conditions, le système est équivalent aux régions à l'intérieur (du volume) du système macroscopique.

En effet, pour des simulations en trois dimensions, les temps de calculs sont proportionnels à $N \cdot Z \cdot Z$ au lieu de N^3 où N est le nombre total d'atomes dans le système et Z est le nombre de voisins jusqu'où porte l'interaction. Habituellement, le rayon de coupure se situe à une distance entre les premiers et deuxièmes voisins d'un atome ce qui explique pourquoi Z est un nombre supérieur à la coordination mais faible par rapport à N .

1.1.1 Différents potentiels interatomiques pour le silicium

Ce n'est pas un hasard si le silicium est le matériau le mieux documenté dans la littérature scientifique. Il s'agit du semiconducteur de préférence dans l'industrie (les processeurs des ordinateurs sont faits de Si et/ou SiO_2). En plus d'avoir des propriétés physiques très intéressantes comme un gap indirect de 1.12 eV à la température de la pièce, il est abondamment répandu sur terre sous forme de quartz (SiO_2) principalement et peut être produit avec une très grande pureté en laboratoire.

Comme il a été mentionné précédemment, les potentiels semi-empiriques sont des modèles comportant plusieurs approximations pour parvenir à simuler les forces interatomiques d'un système contenant beaucoup de particules (> 500). Plusieurs

formes de potentiels tentent de représenter les mêmes interactions pour des applications ou des domaines différents. Par exemple, pour étudier la fusion du silicium cristallin, il est préférable d'utiliser le potentiel de SW par contre, pour comprendre la transition liquide/amorphe le potentiel EDIP (défini plus loin) serait plus avantageux. En fait, nous ne possédons pas de potentiels qui puissent reproduire correctement toutes les phases liquide, amorphe et cristalline du silicium. De tous les potentiels qui tentent de reproduire le plus fidèlement possible le silicium, celui de Stillinger-Weber est certainement le plus estimé.

Le potentiel de Stillinger-Weber ^[27] développé en 1985 reste un incontournable lors d'études numériques sur le silicium. Il est de loin le plus utilisé ^[28] et ses propriétés pour la phase cristalline et liquide au point triple sont en bon accord avec l'expérience ^[9,29]. Les fonctions de distribution radiale ($g(r) = \rho(r)/\rho_0$) du cristal montrent clairement les positions des premiers, deuxièmes et troisièmes voisins alors que la phase liquide donne de bons indices de désordre. La coordination du cristal est évidemment de 4, mais celle du liquide est légèrement supérieure à 6 alors que les données expérimentales tournent autour de 6.4 ^[30-32]. La densité au point triple pour la phase liquide et solide est en bon accord avec l'expérience (voir section 2.1.2, page 28). Finalement, le potentiel SW prédit une température de fusion calculée par Broughton et Li ^[9] de 1691 K qui est vraiment près de la valeur expérimentale de 1683 K ^[33].

Un an plus tard, Tersoff ^[34] utilise une nouvelle approche motivée par l'importance de l'environnement local autour de chaque atome pour déterminer les différentes forces qui uniront celui-ci à ces voisins. Le potentiel SW est écrit de façon à favoriser les liens tétraédriques de 109.47° alors que celui de Tersoff se soucie plutôt du voisinage de l'atome pour établir les liens covalents. Le potentiel de Tersoff possède une forme à deux corps avec un terme de poids afin de normaliser sur le nombre de liens qui rivalise entre eux auprès d'un atome. Bien que les propriétés de la phase cristalline soient bien simulées par ce potentiel, celles de la phase liquide le sont moins. L'erreur majeure vient de sa prédiction de la température de fusion à 2750 K soit environ 1.5 fois supérieur à la valeur expérimentale. La coordination du liquide n'est pas très réaliste à 4.6 alors qu'on s'attend à une valeur supérieur à 6 ^[29].

En 1996, un potentiel interatomique dépendant de l'environnement local (EDIP)

développé par Bazant et collègues [35] dans le même ordre d'idées que celui de Tersoff mais contenant un terme à trois corps et une forme qui lui permette d'être transférable à plusieurs matériaux voit le jour. Ce relativement nouveau potentiel donne de très bon résultats pour la phase solide cristalline et amorphe mais, demeure invraisemblable à haute température. Par exemple, la phase liquide à 1800 K donne une coordination moyenne de 4.5 et une densité en dessous de celle du cristal alors que la densité devrait croître d'environ 10 % lors de la fusion. De plus, EDIP prédit une basse température de fusion de 1530 ± 20 K [36].

1.1.2 Potentiel de Stillinger-Weber (SW)

Une des particularités les plus essentielles du silicium est que la densité du liquide est supérieure d'environ 10% au cristal ce qui est typique des semiconducteurs tétravalents [30,31,37]. Contrairement à la plupart des matériaux le silicium se comprime lorsqu'il fond tout comme la glace se changeant en eau. Le diagramme de phase du potentiel SW reproduit adéquatement cet aspect physique (voir section 2.1.2, page 28).

Étant donné que le potentiel de SW possède les propriétés en phase cristalline et liquide les plus intéressantes et réalistes, nous l'avons choisi pour étudier le processus de nucléation dans le silicium. Voici la forme du potentiel développé par Stillinger et Weber :

$$U_2(r_{ij}) = \epsilon v_2(r_{ij}/\sigma) \quad (1.1)$$

$$U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = \epsilon v_3(\vec{r}_i/\sigma, \vec{r}_j/\sigma, \vec{r}_k/\sigma) \quad (1.2)$$

avec le potentiel à deux corps :

$$v_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - 1) \exp[1/(r - a)], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (1.3)$$

et le potentiel à trois corps :

$$v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = \begin{cases} h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}), & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (1.4)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (1.5)$$

où θ_{jik} est l'angle formé par les vecteurs \vec{r}_{ij} et \vec{r}_{ik} dont le sommet est l'atome "i".

On remarque que l'ajout du terme à trois corps favorise un système plus ouvert car les paramètres de SW sont ajustés pour que le cristal diamant possède une énergie minimale par rapport aux autres structures compactes (à 0 K).

TAB. 1.1: Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber (SW) et du potentiel modifié de Stillinger-Weber (mSW) pour le silicium.

Paramètre	SW	mSW
ϵ (eV)	2.16826	1.64833
A	7.049556277	7.049556277
B	0.6022245584	0.6022245584
σ (Å)	2.0951	2.0951
p	4	4
a	1.80	1.80
λ	21.0	31.5
γ	1.20	1.20

1.1.3 Potentiel modifié de Stillinger-Weber (mSW)

Bien que le potentiel de SW montre globalement le meilleur comportement pour l'état solide et liquide ^[29], aucune simulation en 20 ans n'était parvenue à observer la cristallisation du silicium à partir du liquide surfondu en partie à cause des temps de simulation trop courts et des tailles d'échantillon trop faibles.

Luedtke et Landman ^[10,11] dans leur tentative pour obtenir de bonnes configurations amorphes, ont choisi d'augmenter le paramètre à trois corps λ de 50% de sa valeur initiale à divers étapes du processus de refroidissement. De cette façon, ils empêchaient le liquide de geler dans une phase vitreuse en favorisant la structure tétraédrique et obtenaient des structures amorphes de qualités. Ensuite, ils se sont

aperçus que le potentiel SW pouvait produire un amorphe si le liquide surfondu était refroidit très lentement. Dans le cas contraire, un verre est obtenu lorsque le taux de refroidissement est élevé [9].

La version modifiée du potentiel SW (tableau 1.1) est apparue beaucoup plus tard dans une autre tentative pour améliorer la description de la phase amorphe du silicium par Vink *et al.* [38]. Les paramètres ont été réajustés de façon à reproduire la location des sommets des densités d'états vibrationnelles pour les ondes transversales optiques (TO) et acoustiques (TA). En comparaison aux potentiels SW et EDIP, la version modifiée mSW donne de meilleurs résultats aux niveaux structuraux et vibrationnels pour l'amorphe.

Par un heureux hasard comme il arrive parfois en recherche, Nakhmanson et Mousseau ont observé la nucléation à partir du liquide avec le potentiel mSW alors qu'il recherchait la phase amorphe [39]. Il s'avérait que ce potentiel permettait d'assister au phénomène de cristallisation qui était jusqu'alors hors de portée du potentiel SW. Pour la première fois, il était dorénavant possible d'étudier la nucléation à partir de la phase liquide directement.

Les modifications apportées au potentiel SW concerne deux paramètres d'énergie comme il est montré au tableau 1.1. Elles ont pour effet global de diminuer l'interaction à deux corps par un facteur de 0.76 et de favoriser ceux à trois corps de 1.14 par rapport au potentiel original de SW. On remarque que le terme à deux corps fournit une énergie négative alors que le terme à trois corps est positif et devient nul quand l'angle entre atomes est parfaitement tétraédrique de sorte que la structure diamant est privilégiée dans le solide.

Étant donné que les paramètres standards de SW étaient ajustés spécialement pour le silicium, il était impossible de garantir que toutes les propriétés du silicium seraient conservées avec le potentiel modifié et que les phases solide et liquide demeuraient aussi réalistes qu'il l'était auparavant. En fait après plusieurs mois de recherche sur la nucléation, nous nous sommes aperçus qu'il représentait mal le diagramme de phase du silicium puisque la pression est supérieure dans la phase liquide que pour la phase cristalline (voir section 4.3, page 68).

1.2 Dynamique moléculaire (DM)

Une fois que le choix du potentiel interatomique reproduisant adéquatement le modèle à l'étude est fait, il devient possible de simuler la dynamique du système en utilisant soit des techniques classiques comme la dynamique moléculaire (DM) ou le Monte Carlo (MC), soit des méthodes plus modernes comme la technique d'activation et de relaxation (ART) [40].

La dynamique moléculaire est une technique de simulation qui utilise les équations de Newton pour déplacer les atomes. Elle permet de calculer les propriétés thermodynamiques et de transport d'un système classique à N-corps. Partant de la structure microscopique de la matière, il est possible d'obtenir de l'information sur les propriétés macroscopiques du système. Une simulation de dynamique moléculaire ressemble selon plusieurs aspects à une expérience réelle produite en laboratoire. Tout d'abord, on prépare l'échantillon du modèle qu'on souhaite étudier à l'aide des potentiels semi-empiriques disponibles. Ensuite, on résout numériquement les équations de Newton pour les N particules ($m_i \ddot{\vec{q}}_i = -\nabla U(\{\vec{q}_i\})$) afin de simuler l'évolution de notre système dans un état stationnaire ou jusqu'à ce que ses propriétés ne changent plus dans les limites des fluctuations statistiques c'est-à-dire, à l'équilibre. Après équilibration, on prend les mesures qui serviront de données à analyser. Plus longue est la simulation, plus précises seront les moyennes thermodynamiques.

La particularité de la dynamique moléculaire est qu'elle permet de suivre l'évolution du système dans le temps. Toutefois ce procédé ne peut pas atteindre plus de quelques dizaines ou centaines de nano-secondes (10^{-7} à 10^{-8} s) en simulant sur plusieurs processeurs durant des mois. L'intégration Monte Carlo (dont le nom provient de l'utilisation extensive de nombres aléatoires dans les calculs) choisit une configuration au hasard et l'accepte selon une probabilité de Boltzmann : $P \propto \exp(-\frac{(E_{i+1}-E_i)}{k_B T})$. Cette méthode génère des trajectoires dans l'espace des phases distribuées selon un ensemble statistique choisi (ex. : NVE, NPT). Cette technique n'est pas plus rapide que la DM pour des systèmes atomiques puisque l'espace des phases des $6N$ variables est très grand. En dynamique moléculaire, il arrive que la configuration demeure dans un bassin d'énergie pendant une longue période de temps. Les techniques modernes de dynamique accélérée permettent un échantillonnage plus habile de l'espace des configurations. La méthode ART, par exemple, part d'un

minimum (relaxation) et suit la courbe d'énergie potentielle (activation) jusqu'au point de selle pour ensuite retomber vers un autre minimum local d'énergie (voir figure 1.2). Elle permet de trouver efficacement les différentes configurations d'énergie minimale.

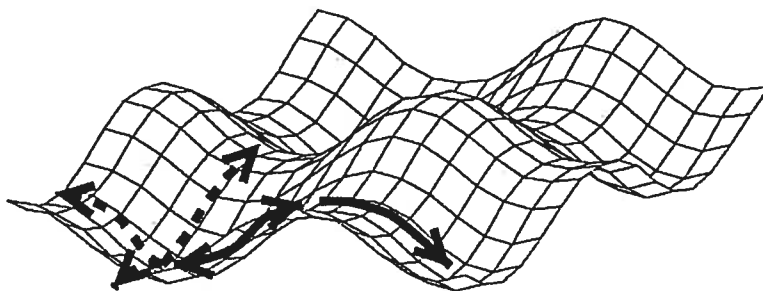


FIG. 1.2: Illustration de la technique d'activation et de relaxation.

Lorsqu'on étudie le processus de nucléation à partir de la phase liquide, on connaît d'avance la configuration vers laquelle le système doit tendre c'est-à-dire, le cristal. Il suffit alors de poser les bonnes conditions de densité et de température pour que le système passe de l'état liquide à cristal après un certain temps en DM. Nous ne sommes donc pas intéressés à échantillonner tout l'espace des configurations. Par contre, ART pourrait être particulièrement utile à la recherche des structures polymorphiques du liquide ^[21] si polymorphisme il y a (voir section 2.3, page 35).

Malgré qu'elle rende admirablement bien compte des phénomènes hors et à l'équilibre, la DM demeure approximative dans le sens où la précision de ses équations dépend intrinsèquement du pas d'intégration. Bien qu'on perde de la précision en utilisant de longs pas d'intégration (Δt) en DM, ceux-ci permettent un appel moins fréquent des instructions du programme par unité de temps de simulation. Or, 95% du temps de simulation est alloué aux calculs des forces. Pour le potentiel SW, l'unité de temps de base est $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ et le pas d'intégration que nous utilisons est $dt = 0.0015\tau = 1.15 \cdot 10^{-15}$ s ce qui est plus petit que le temps lié aux phonons (fréquence de Debye du silicium = $8.184 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$).

1.2.1 Résolution numérique des équations du mouvement

Les équations du mouvement de Newton génèrent des trajectoires dans l'ensemble micro-canonique. En coordonnées cartésiennes, ces équations deviennent :

$$\begin{aligned}\vec{r}_i &= \vec{p}_i/m_i \\ \vec{p}_i &= -\vec{\nabla}U(\vec{r}_i) = \vec{f}_i\end{aligned}\tag{1.6}$$

Une revue des principaux algorithmes pour intégrer numériquement ces équations est développée dans le fameux livre de Allen et Tildesley ^[41] et celui de Frenkel ^[42]. Nous avons fait plusieurs tentatives avec les algorithmes de Verlet, Verlet-vitesse et Gear prédicteur-correcteur pour finalement opter avec ce dernier. Deux critères ont grandement influencé notre choix : la conservation de l'énergie à long terme en plus de l'adaptation du code à un ensemble canonique ou isotherme-isobare.

Le premier algorithme utilisé fut celui de Verlet pour intégrer les équations du mouvement. Il est simple à implémenter, réversible dans le temps et conserve l'énergie malgré un calcul moins précis des vitesses :

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t) \delta t^2 \\ \vec{v}(t) &= \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2 \delta t}\end{aligned}\tag{1.7}$$

Afin de mieux gérer les vitesses, nous avons implémenté l'algorithme de Verlet-vitesse qui calcule les vitesses en deux étapes (à $t + \delta t/2$ et ensuite à $t + \delta t$). Il donne de meilleurs résultats concernant la conservation de l'énergie à long terme mais toutefois, ne s'adapte pas aisément aux variations de volume lorsqu'on travaille à pression constante.

Finalement, l'algorithme de choix est celui de Gear pour sa souplesse d'adaptation aux trajectoires isobares qui seront largement utiles à la présente étude. Par contre, la conservation de l'énergie n'est pas aussi excellente qu'avec Verlet-vitesse. De plus, les équations ne sont plus réversibles dans le temps puisque les positions, vitesses, accélérations et dérivées d'ordre supérieur par rapport au temps sont exprimées en série. À noter que Stillinger et Weber ont, eux aussi, utilisé la méthode de Gear lors du développement de leur modèle numérique du silicium.

Cet algorithme de Gear prédicteur-correcteur déplace les atomes en deux étapes.

On commence par prédire les positions, vitesses, accélérations et leurs dérivées subséquentes en tenant compte des valeurs de celles-ci à l'instant précédent :

$$\begin{aligned}
 \vec{r}^p(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \delta t + \vec{a}(t) \frac{\delta t^2}{2} + \vec{b}(t) \frac{\delta t^3}{3!} + \vec{c}(t) \frac{\delta t^4}{4!} + \dots \\
 \vec{v}^p(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t) \delta t + \vec{b}(t) \frac{\delta t^2}{2} + \vec{c}(t) \frac{\delta t^3}{3!} + \dots \\
 \vec{a}^p(t + \delta t) &= \vec{a}(t) + \vec{b}(t) \delta t + \vec{c}(t) \frac{\delta t^2}{2} + \dots \\
 \vec{b}^p(t + \delta t) &= \vec{b}(t) + \vec{c}(t) \delta t + \dots \\
 \vec{c}^p(t + \delta t) &= \vec{c}(t) + \dots
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

ensuite, on évalue les forces aux nouvelles positions pour calculer :

$$\Delta \vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}^c(t + \delta t) - \vec{a}^p(t + \delta t) \tag{1.9}$$

qui permet de corriger l'erreur faite à l'étape du prédicteur via les nouvelles accélérations :

$$\begin{aligned}
 \vec{r}^c(t + \delta t) &= \vec{r}^p(t + \delta t) + c_0 \Delta \vec{a}(t + \delta t) \\
 \vec{v}^c(t + \delta t) &= \vec{v}^p(t + \delta t) + c_1 \Delta \vec{a}(t + \delta t) \\
 \vec{a}^c(t + \delta t) &= \vec{a}^p(t + \delta t) + c_2 \Delta \vec{a}(t + \delta t) \\
 \vec{b}^c(t + \delta t) &= \vec{b}^p(t + \delta t) + c_3 \Delta \vec{a}(t + \delta t) \\
 \vec{c}^c(t + \delta t) &= \vec{c}^p(t + \delta t) + c_4 \Delta \vec{a}(t + \delta t)
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

c_0	1.9/12
c_1	3/4
c_2	1
c_3	1/2
c_4	1/12

Voici les paramètres proposés par Gear pour l'algorithme d'ordre cinq ^[41] :

1.2.2 Ensemble canonique (NVT)

Pour générer une trajectoire dans l'ensemble canonique (NVT), nous avons regardé la méthode du système étendu de Nosé ^[43] et la méthode des contraintes de Hoover ^[41,44].

L'idée de Nosé pour traiter la dynamique d'un système en contact avec un réservoir thermique est d'inclure un autre degré de liberté représentant le réservoir. Cet idée ressemble fortement à celle d'Andersen que nous verrons plus loin (section 1.2.3) pour représenter l'action d'un piston dans l'ensemble isobare. Ce degré de liberté supplémentaire est dénoté s et son conjugué p_s . Il relie donc la vitesse des particules réelles à la dérivée des positions par :

$$v = s \vec{r} \quad (1.11)$$

Un terme d'énergie potentielle et cinétique est lié au réservoir s :

$$U_s = (3N - N_c + 1) \cdot k_B T \cdot \ln s \quad (1.12)$$

$$K_s = \frac{1}{2} Q \dot{s} \quad (1.13)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, N_c le nombre de contraintes et donc, $3N - N_c$ représente les degrés de liberté du système en trois dimensions. Finalement, Q est le paramètre d'inertie du bain thermique, de sorte que l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H_s = K + K_s + U + U_s \quad (1.14)$$

Bien que la méthode de Nosé ait été largement utilisée, elle possède une structure moins abordable que la méthode des contraintes de Hoover. Même si la première conserve bien la température, il n'est pas possible d'imposer une température désirée au système c'est pourquoi nous l'avons laissée. La seconde, plus simple et élégante, introduit un multiplicateur de Lagrange ξ qui agit comme coefficient de friction :

$$\vec{\dot{r}} = \vec{p}/m \quad (1.15)$$

$$\vec{\dot{p}} = \vec{f} - \xi \cdot \vec{p} \quad (1.16)$$

avec un coefficient de friction provenant de l'équation différentielle suivante :

$$\dot{\xi} = \frac{(3N - N_c) k_B}{Q} (T - T_{des}) \quad (1.17)$$

où T est la température instantanée et T_{des} , la température désirée.

Cette méthode fonctionne agréablement bien et génère correctement des trajec-

toires dans l'ensemble canonique. Il suffit de trouver la bonne valeur du paramètre Q représentant la "masse" du bain thermique de sorte que la température soit conservée sur une large gamme. Pour nos simulations, une "masse" de $Q = 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ donne de bons résultats pour un système contenant 1000 atomes sur une plage de valeur allant de 0 à 2900 K alors que pour 10648 atomes, les vitesses des atomes divergent. Une valeur de $Q = 200 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ offre des fluctuations thermiques plus réalistes au système de 10648 atomes.

1.2.3 Ensemble isotherme-isobare (NPT)

Encore une fois, nous avons essayé différentes méthodes pour générer des trajectoires dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT) qui sont analogues aux techniques précédentes (section 1.2.2). En ce qui concerne la méthode du système étendu d'Andersen [45], un degré de liberté est ajouté afin d'imiter l'action d'un piston dans le même canevas que celui proposé par Nosé pour le bain thermique. Quant à la méthode des contraintes [46,47], elle introduit un multiplicateur de Lagrange en appliquant le principe de Gauss pour minimiser les changements sur la dynamique du système.

La méthode des contraintes insère un multiplicateur relativement compliqué mais surtout long à calculer. Par contre, la méthode du système étendu s'insère aisément à l'intérieur de l'algorithme de dynamique moléculaire Gear prédictor-correcteur. Ainsi, nous avons construit notre code NPT suivant la méthode d'Andersen [45, 48, 49] où un système NPH ([41], fiche F.30) est simulé et nous y avons joint la méthode des contraintes de Hoover (section 1.2.2) pour conserver la température.

Afin de conserver la pression constante, les positions \vec{r} et les vitesses \vec{v} des particules sont réécrites en fonctions des variables réduites \vec{s} [45, 48] :

$$\vec{r} = V^{1/3} \vec{s} \quad (1.18)$$

$$\vec{v} = V^{1/3} \dot{\vec{s}} \quad (1.19)$$

où V est le volume du système à l'intérieur des conditions frontières périodiques. L'énergie cinétique et potentielle associées au piston de "masse" M_P (unité de

masse/longueur⁴) sont :

$$K_V = \frac{1}{2} M_P \dot{V}^2 \quad (1.20)$$

$$U_V = PV. \quad (1.21)$$

Ainsi, les équations du mouvement peuvent être obtenues directement du Lagrangien puisque $U = U(V^{1/3} \vec{s})$ et $K = \frac{1}{2} m \sum_i \dot{v}_i^2 = \frac{1}{2} m V^{2/3} \sum_i \dot{\vec{s}}_i^2$:

$$L = K + K_V - U - U_V \quad (1.22)$$

et elles ont la forme suivante :

$$\ddot{\vec{s}} = \frac{\vec{f}}{m V^{1/3}} - \frac{2 \dot{\vec{s}} \dot{V}}{3V} \quad (1.23)$$

$$\ddot{V} = \frac{(P - P_{des})}{M_P} \quad (1.24)$$

où P est la pression instantannée, P_{des} la pression désirée.

On peut appliquer l'algorithme de Gear pour intégrer l'équation du mouvement d'Andersen 1.23 en se débarrassant des termes impliquant $\ddot{\vec{s}}$ comme l'ont montré Brown et Clarke ^[49]. Pour ce faire, il suffit de différencier l'équation 1.18 deux fois par rapport au temps, puis de substituer pour $\ddot{\vec{r}}$ et $\ddot{\vec{r}}$ dans l'équation 1.23. Enfin, on obtient :

$$\vec{a} = \vec{f}/m + \vec{r}/3 \cdot \left(\ddot{V}/V - 2/3 \cdot (\dot{V}/V)^2 \right) \quad (1.25)$$

Maintenant que le système peut se comprimer et se dilater, les équations gouvernant le comportement du volume et de ses dérivées subséquentes (V , \dot{V} , \ddot{V} , etc.) sont exprimés en série et elles ont une structure similaire aux équations du mouvement de Gear prédictor-correcteur (équations 1.8, 1.9 et 1.10). Cette fois, ce ne sont plus les positions mais plutôt le volume et ses dérivées qui sont les variables d'intérêt.

À noter que plus la "masse" du piston M_P est faible, plus le système réagit rapidement aux changements de volume. Dans le cas contraire, une forte "masse" donne beaucoup d'inertie au piston. Une valeur de $M_P = 0.01 \text{ kg/m}^4$ permet de conserver la pression sur une large plage de température quoique les fluctuations soient assez grandes. Contrairement à la méthode des contraintes du bain thermique, l'équation assignant une pression désirée ne dépend pas du nombre de particules. Finalement,

on remarque que l'algorithme de Gear se prête très bien aux changements de volume du système de sorte que la pression peut être conservée convenablement.

1.2.4 Quantités thermodynamiques, cinétiques et structurales

Pour mesurer une quantité observable en DM, il faut premièrement que celle-ci puisse s'écrire en fonction des positions et des quantités de mouvement des particules du système. En utilisant les coordonnées généralisées \vec{q}_i et \vec{p}_i , on écrit l'hamiltonien du système sous la forme :

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\vec{q}_i\}) \quad (1.26)$$

en retrouvant les équations du mouvement :

$$\dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \quad (1.27)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \quad (1.28)$$

On définit ainsi l'espace des phases Γ à $6N$ dimensions qui présente une configuration différente du système à chaque point. Lorsque notre système évolue dans le temps, il parcourt une trajectoire dans l'espace des phases. Cette trajectoire doit visiter tous les points de l'espace des phases après un temps vraiment long, ce que l'on nomme ergodicité. Si le système est pris dans une boucle fermée de l'espace des phases, il ne fournira pas un bon échantillonnage de tous les états accessibles de telle sorte que les moyennes seront erronées puisque la simulation ne représentera plus une trajectoire réelle.

Les moyennes d'une quantité observable sont calculées (à l'équilibre) par :

$$\langle A \rangle_t = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\{\vec{q}_i\}, \{\vec{p}_i\}) dt \quad (1.29)$$

Étant donné qu'en DM nous ne pouvons pas sommer à l'infini et que des intervalles de temps infinitésimaux sont hors de portée, nous utilisons plutôt des moyennes d'ensemble réparties sur toutes les configurations de l'espace des phases se trouvant sur la trajectoire du système.

$$\langle A \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n A(\{\vec{q}_i\}_j, \{\vec{p}_i\}_j) \quad (1.30)$$

Nous devons donc fournir les conditions initiales de positions et de vitesses de chaque atome pour lancer la simulation. On choisit en fonction de nos objectifs la structure liquide (désordre) ou cristalline (ordre) comme configuration de départ. Les vitesses initiales, quant à elles, sont réparties aux atomes selon une distribution de Maxwell :

$$P(v) = C(v^2) \exp\left(\frac{-(\vec{p} - \vec{p}_o)^2}{2mk_B T}\right) \quad (1.31)$$

où v est la vitesse, \vec{p} est la quantité de mouvement et \vec{p}_o sa moyenne (0 dans notre cas) et $C(v^2) = 4\pi v^2 \cdot (m/2\pi k_B T)^{3/2}$.

À l'aide du théorème d'équipartition, on sait que chaque degré de liberté du système possède $k_B T/2$ d'énergie en moyenne. La température peut s'exprimer de la façon suivante :

$$T = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \left\langle \sum_i^N \vec{p}_i^2 / m_i \right\rangle \quad (1.32)$$

Dans la majorité de nos simulations, on possède un nombre de contraintes N_c fixe à 3 car la distribution des vitesses de Maxwell est centrée à l'origine ce qui donne une vitesse nulle au centre de masse qui est, lui aussi, centré à l'origine. Ceci est particulièrement important pour le calcul du viriel et de la pression du système. Puisqu'il n'y a aucune force extérieure agissant sur le système, la quantité de mouvement est conservée alors le centre de masse ne devrait en aucun cas dériver. On arrive à la même conclusion en s'apercevant que l'hamiltonien du système (équation 1.26 avec le potentiel SW) est invariant sous translation.

La pression est calculée à partir de ^[41] :

$$PV = Nk_B T + W \quad (1.33)$$

où le viriel s'écrit :

$$W = \frac{1}{3} \sum_i^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \quad (1.34)$$

Toutefois, lorsqu'on utilise les conditions frontières périodiques, $\vec{r}_i \cdot \vec{f}_i$ n'est pas

conservé et il est donc de mise d'utiliser plutôt une autre forme du viriel :

$$W = \frac{1}{3} \sum_i^N \sum_{j>i} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \quad (1.35)$$

Un problème se pose concernant le calcul du viriel avec le potentiel SW car celui-ci possède un terme à trois corps. Une autre interprétation concernant la dérivation du potentiel pour obtenir les forces indique qu'il est possible de décomposer la partie à trois corps de la force en une somme de deux contributions venant de chaque paire ("i-j" et "i-k") du triplet ("i-j-k"), l'atome central étant i . Lorsqu'on dérive la force à trois corps en coordonnées cartésiennes $f_{3\vec{x}_i}$ sur l'atome i , on arrive à la dérivation en chaîne suivante :

$$f_{3,ijk} = \frac{\partial U_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik})}{\partial \vec{r}_{ij}} + \frac{\partial U_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik})}{\partial \vec{r}_{ik}} \quad (1.36)$$

$$f_{3,ijk} = f_{3,ij} + f_{3,ik} \quad (1.37)$$

où $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ et \vec{r}_i représente la position de l'atome i . Calculons la force sur l'atome i issue de la paire "i-j" par exemple :

$$f_{3,ij} = -\frac{\partial U_3}{\partial \vec{r}_{ij}} \cdot \frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial \vec{r}_i} \quad (1.38)$$

prenons la direction x avec $\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = x_{ij}/r_{ij}$:

$$\frac{\partial U_3}{\partial x_{ij}} = \frac{\partial U_3}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{x_{ij}}{r_{ij}} + \frac{\partial U_3}{\partial \cos(\theta_{jik})} \cdot \left(\frac{x_{ij}}{r_{ij} \cdot r_{ik}} - \cos(\theta_{jik}) \cdot \frac{x_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \quad (1.39)$$

De cette façon, on voit que la force exercée par l'atome j sur l'atome i du triplet "i-j-k" est de grandeur égal mais de signe opposé à la force exercée par l'atome i sur j : $f_{3,\vec{r}_{ij}}(ijk) = -f_{3,\vec{r}_{ji}}(ijk)$ car $\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = -\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j}$ (équation 1.38). Cette dérivation répond donc à la troisième loi de Newton d'action-réaction. Ainsi, il est possible de décomposer les forces à trois corps sur chaque paire du triplet de sorte que le calcul du viriel s'effectue correctement. Pour s'assurer définitivement que le calcul du viriel par décomposition de la force à trois corps se faisait correctement, nous avons comparé nos calculs de la pression pour la même configuration cristalline et amorphe avec un code du professeur Laurent J. Lewis utilisant les harmoniques

sphériques. Les résultats étaient pratiquement identiques.

Pour étudier les propriétés cinétiques d'un système par DM, on peut calculer le déplacement carré moyen et la constante de diffusion. Le déplacement carré moyen $\langle R^2 \rangle$ indique la distance moyenne parcourue par un atome à l'instant t depuis le point de départ à $t = 0$:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2. \quad (1.40)$$

Par la relation d'Einstein, valable pour de longs temps, on trouve le coefficient de diffusion D qui souligne le degré de diffusion des atomes pour un système en trois dimensions :

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6t}. \quad (1.41)$$

Finalement, on caractérise la structure du système par la fonction de distribution radiale (FDR) qui évalue la probabilité de trouver une paire d'atomes distants de r par rapport à la probabilité escomptée pour un système complètement désordonné à la même densité. Lorsque les configurations sont générées par DM, on produit un histogramme fait de séparations Δr qui comptabilise le nombre de paires $N(r)$ dont les atomes sont séparés d'une distance r d'où l'on obtient une densité de paires $\rho(r) = N(r)/N$. Ainsi, en calculant le rapport de la densité de paires $\rho(r)$ d'atomes distants de r sur la densité du système ρ , on retrouve la FDR :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (1.42)$$

CHAPITRE 2

SILICIUM LIQUIDE

Malgré une longue histoire de recherche sur l'état liquide, aucune théorie de la dynamique des liquides n'est parvenue à s'imposer comme la théorie des gaz de Boltzmann ou celle des réseaux cristallins (de Bravais, Bragg, Bloch, Born, etc.). On modèle généralement le comportement des particules de gaz à celui de sphères dures avec interactions de contact seulement. Les particules se déplacent donc en ligne droite entre les nombreux chocs qu'elles subissent. En ce qui concerne les solides, dès que nous connaissons la structure de base et les vecteurs de Bravais du cristal, nous pouvons obtenir le réseau complet en les répétant à l'infini. Les liquides ont une densité comparable aux solides, mais ils sont composés de particules qui diffusent beaucoup malgré que l'interaction interatomique soit non-négligeable. En fait, le problème fondamental lors de l'élaboration d'un modèle de liquide provient de l'importante corrélation qui existe lors du déplacement des atomes. À mesure qu'une particule liquide se déplace, plusieurs couches de voisins à cet atome en sont affectées.

Puisque la présente étude se concentre sur le processus de nucléation et de cristallisation, nous nous sommes intéressés au diagramme de phase du silicium. D'abord, nous avons calculé le point de fusion par la méthode de Keblinski *et al.* [36] et la température de transition liquide/amorphe en étudiant le comportement de la densité en fonction de la température pour le potentiel SW. Puis, dans un premier temps, la structure du liquide est étudiée pour déterminer s'il est constitué de structures wurtzite et étain-blanc conformément aux dernières hypothèses [30,50]. Dans un second temps, nous avons comparé les propriétés du liquide généré par l'ensemble canonique avec une densité constante de 2.32 g/cm^3 à 75% de la température de fusion par rapport à celui produit dans l'ensemble isotherme-isobare à pression nulle étant donné que le premier cristallise en moins de 10 nano-secondes tandis que le second demeure en état de surfusion. Finalement, nous avons cherché la signature d'une transition liquide/liquide telle que les théories actuelles [20-22] le supposent pour tous les matériaux tétravalents possédant une anomalie de densité. Une introduction aux transitions liquide/liquide est amorcée à la section 2.3. Dans cette optique, nous

avons analysé en détail le comportement du silicium liquide surfondu pendant la transition vers l'état amorphe pour un système dans l'ensemble isotherme-isobare à pression de 0 GPa, -2 GPa et également avec un potentiel légèrement modifié de SW à 0 GPa pour favoriser les liaisons tétraédriques. En dernier lieu, nous avons simulé le liquide soumis à de fortes pressions pour distinguer une transition liquide/liquide étant donné que des résultats expérimentaux montrent un changement de structure du silicium liquide au-delà de 8 GPa [24]. Enfin, cette transition liquide/liquide pourrait être à l'origine de l'importante différence d'énergie libre ΔG_s entre nos calculs numériques et les prédictions de la TCN (voir section 4.4.3, page 84).

2.1 Diagramme de phase

Le silicium possède plusieurs formes de densité comparable dont la phase cristalline, amorphe et liquide. Les deux premières sont de type semiconducteur à pression ambiante alors que le liquide est métallique. Par le passé, les phases semiconductrices du silicium ont reçu beaucoup d'attention et sont devenues des prototypes sur lesquels les nouvelles théories étaient testées. Le développement d'une nouvelle technique de lévitation électromagnétique a favorisé les récentes recherches sur les liquides. Toutefois, le silicium possède une température de fusion élevée ($T_m = 1683$ K) ce qui complique les expériences. Malgré tout, le silicium possède beaucoup de propriétés intéressantes dont une chute de densité d'environ 10% lors de la cristallisation à partir de la phase liquide [30,31,37]. De plus, les liquides métalliques ont généralement autour de 12 premiers voisins tandis que le silicium liquide possède une coordination de 6.4 [30-32]. Enfin, lors de la fusion du silicium, on perçoit la transition de solide semiconducteur à liquide métallique par un saut d'un facteur 20 pour la conductivité [51].

2.1.1 Température de fusion

Calculer numériquement la température de fusion n'est pas aussi simple qu'il y paraît à première vue. Le point de fusion obtenu lors de la congélation d'un liquide ou de la fusion d'un solide dépend de façon importante du taux de refroidissement. Pour des simulations de l'ordre de la nano-seconde, on obtient des taux extrêmement rapides d'environ 10^{11} K/s. Ainsi, le système demeure un certain temps dans la phase

métastable avant d'effectuer une transition même à des conditions éloignées de la coexistence des phases.

Broughton et Li ^[9] furent les premiers à estimer la température de fusion du potentiel SW en calculant le potentiel chimique de la phase cristalline et liquide pour un système de 512 atomes à pression nulle. Selon leurs calculs, le point de coexistence des deux phases survient à 1691 K alors que la différence des potentiels chimiques est nulle. Cette température concorde bien avec la valeur expérimentale de 1683 K^[33].

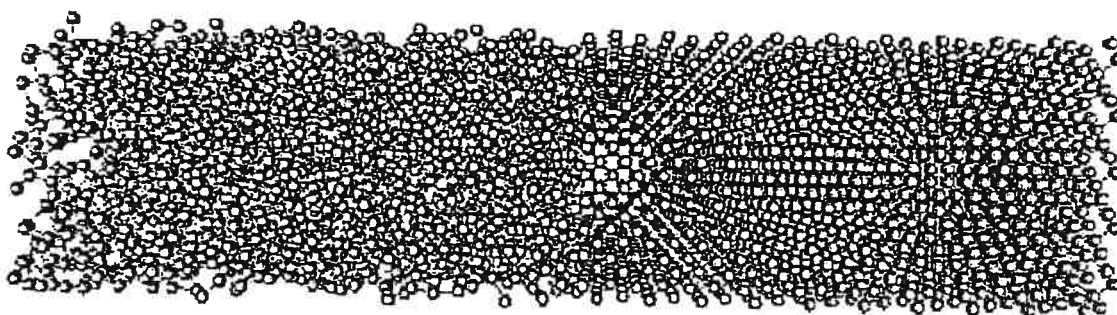


FIG. 2.1: Blocs liquide (gauche) et cristal (droite) joints ensemble pour déterminer la température de fusion.

Nous avons néanmoins calculé la température de fusion de façon simple et élégante pour corroborer les résultats précédents. Une méthode ingénieuse développée par Koblinski et collègues ^[36] est de combiner un bloc cristallin et un bloc liquide à une température proche du point de fusion estimé de sorte que le système se stabilise en moins de 2 ns dans un état où le liquide et le cristal coexistent (figure 2.1). On doit d'abord générer un bloc cristallin et un autre liquide de dimension $(5,5,20) a_0^*$ pour les joindre dans le plan (001). Ensuite, on impose des conditions frontières périodiques à chacune des directions du système ce qui provoque deux interfaces solide/liquide. Lors d'une transition de phase de premier ordre, il y a toujours un dégagement ou une absorption d'énergie liée au changement d'état et plus précisément à la différence d'entropie entre les deux phases que l'on nomme la chaleur latente. Si la température initiale du système lors d'une simulation NPE[†] est

*Le paramètre de maille a_0 du silicium est de 5.431 Å.

†Nombre de particules, pression et énergie constantes.

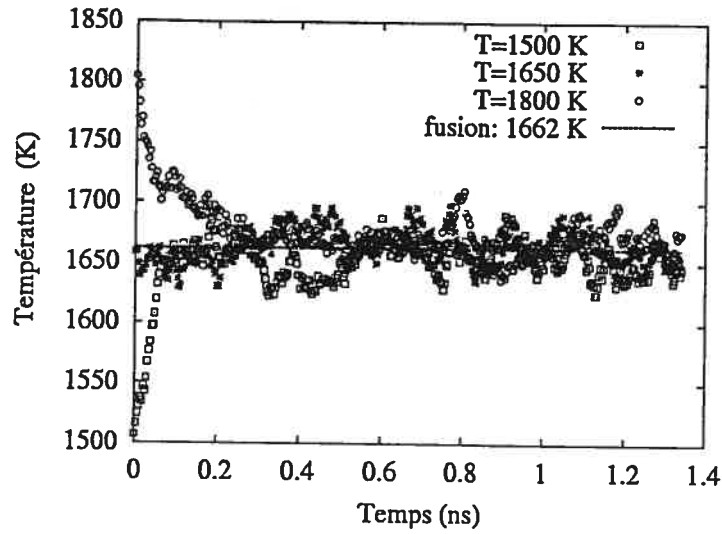


FIG. 2.2: Convergence de la température vers le point de fusion pour différentes températures de départ (1500 K, 1650 K et 1800 K). La température de fusion du potentiel de SW déterminée par nos calculs suivant la méthode de Keblinski *et al.* est de 1662 K.

légèrement plus élevée que le point de fusion alors le bloc cristallin fond et absorbe cette chaleur pour atteindre l'entropie du liquide. Cette diminution de chaleur pour un système fermée NPE se remarque par une chute de température. Le phénomène inverse se produit si on débute avec une température en dessous de la température de fusion. Dans ce cas, le liquide cristallise et entraîne un dégagement de chaleur latente dans le système qui fait grimper la température. Finalement, en observant la convergence de la température pour ces deux trajectoires ($T_{initiale} > T_m$ et $T_{initiale} < T_m$), on arrive à un point de coexistence des deux phases qui est de 1662.24 ± 14.89 K pour le potentiel SW à pression nulle (figure 2.2).

2.1.2 Densité

Connaissant la température de fusion du potentiel SW, nous avons reproduit la courbe de la densité en fonction de la température pour la partie solide/liquide du diagramme de phase (figure 2.3). Nous avons donc fait plusieurs simulations de 1000 atomes pour le cristal et le liquide dans l'ensemble NPT à pression nulle en plus de certaines autres à pression négative de -2 GPa[†].

[†]Au chapitre 4, nous étudions la nucléation et la cristallisation du silicium à densité constante de 2.32 g/cm^3 et température de 1250 K. Dans ces conditions, le liquide possède une pression avoisinante à -2 GPa

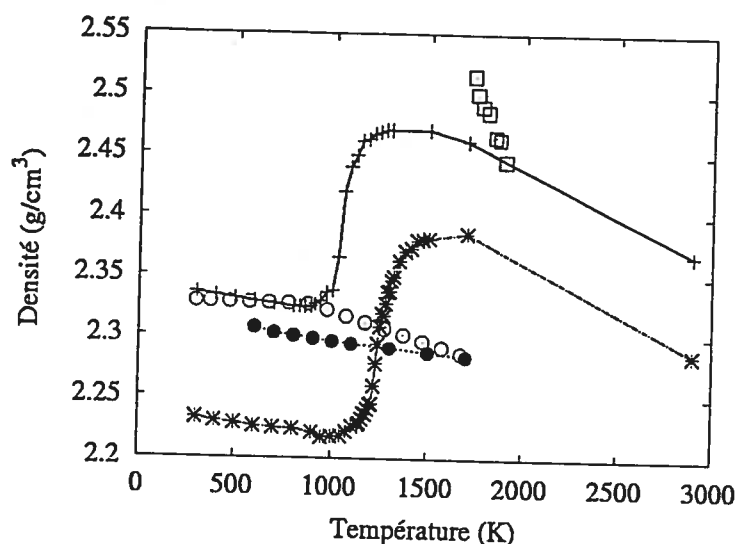


FIG. 2.3: Densité moyenne en fonction de la température pour le silicium cristallin et liquide. Ces résultats proviennent de nos simulations dans l'ensemble NPT avec le potentiel SW pour le cristal (●), le liquide à 0 GPa (+), liquide à -2 GPa (*) et de mesures expérimentales ^[51] pour le cristal (⊙) et le liquide (□). On remarque que le liquide à pression nulle passe à un état amorphe de densité proche du cristal vers 1060 K.

D'abord, on remarque que le cristal possède une densité proche des valeurs expérimentales ^[51] (différence de 1%) ce qui n'est pas surprenant puisque Stillinger et Weber ont modélisé leur potentiel en tenant compte, en premier lieu, de la structure diamant du cristal. De plus, la densité du cristal décroît légèrement lorsqu'on augmente la température à cause des vibrations thermiques plus fortes des atomes. Au point de fusion, la différence de densité entre la phase cristalline et liquide est de 7.5% pour le potentiel SW ce qui concorde avec la différence expérimentale généralement admise de 10% ^[29,31]. En effet, la structure du cristal est plus ouverte due aux liaisons tétraédriques et donc, moins dense que la structure métallique compacte du liquide.

Le liquide, par contre, semble conserver ses propriétés en dessous de la température de fusion jusqu'à ce qu'il subisse une transition abrupte vers un état amorphe. Le liquide ne cristallise pas directement en refroidissant, il se solidifie plutôt dans une structure vitreuse semblable à un liquide gelé si le taux de refroidissement est rapide ^[9] alors qu'un lent refroidissement transforme le liquide en amorphe ayant une coordination proche de celle du cristal ^[11,52]. Lors de la transition liquide/amorphe, la densité passe d'un maximum à 2.47 g/cm³ (1350 K) jusqu'à un minimum de 2.325

g/cm^3 (900 K). Notre courbe de la densité à pression nulle (figure 2.3) concorde parfaitement avec celle issue des simulations de Luedtke et Landman^[11] ainsi qu'Angell *et al.*^[52]. Cependant, par rapport à celle provenant des simulations de Broughton et Li^[9], on distingue une différence qui peut devenir très importante pour le calcul du potentiel chimique[§] entre autres. Notre courbe de la densité et celle de Broughton et Li ont un comportement qualitativement conforme mais, dans leur cas, la transition se produit à plus basse température. Ils observent, lors de cette transition, un changement de densité allant d'un maximum à 2.53 g/cm^3 (1132 K) jusqu'à un minimum de 2.45 g/cm^3 (755K). Remarquons également que leur phase vitreuse possède une densité de 2.45 g/cm^3 alors que nous relaxons jusqu'à 2.325 g/cm^3 (différence de 5%). Nous pouvons expliquer ces différences par le fait que Broughton et Li n'ont pas suffisamment relaxé leurs configurations jusqu'au minimum d'énergie. Il est typique qu'un liquide demeure métastable plus longtemps, c'est-à-dire jusqu'à plus basse température, s'il est refroidit rapidement. Dans ce cas, le liquide surfondu n'a pas le temps nécessaire pour évoluer vers l'état stable et reste piégé dans une configuration moins favorable de densité élevée. Or, ils utilisent un temps de relaxation de 15 ps, collectent leurs données pendant 2 ps et utilisent un pas de refroidissement de -125 K pour la région liquide surfondu. À titre comparatif, nous relaxons nos configurations liquides pour 50 ps et emmagasinons les données pendant plus de 500 ps avant de descendre à nouveau la température de 30 K. Par ailleurs, si nous diminuons la température par pas de 100 K au lieu de 30 K, nous relaxons jusqu'à un état amorphe de 2.365 g/cm^3 contrairement à 2.325 g/cm^3 . Donc, on s'aperçoit que le point de transition et la densité dépendent du temps de simulation accordé au système ainsi que l'ont remarqué, entre autres, Luedtke et Landman ^[11,53].

Nous avons d'ailleurs simulé le comportement du liquide à pression négative afin de mieux comprendre pourquoi le silicium SW cristallise à densité fixe sans toutefois y parvenir à pression nulle. Au chapitre 4, nous présentons nos résultats où nous sommes parvenus à cristalliser le liquide SW de 10648 atomes en simulant dans l'ensemble canonique à densité constante de 2.32 g/cm^3 et température de 1250 K. Comme le montre la courbe de la densité (figure 2.3), la transition du liquide vers l'état amorphe se produit à plus haute température pour un système à pression

[§]À la section 4.4.3 page 84, nous utilisons la valeur du potentiel chimique calculée par Broughton et Li pour déterminer l'énergie libre des cristallites.

négative de -2 GPa plutôt que nulle. Ces deux courbes possèdent toutefois une forme similaire. De plus, le système à pression négative et température de 1250 K (75% T_m) est en plein milieu de la transition, mais il demeure liquide puisque la diffusion des atomes est importante et la structure n'est pas cristalline bien qu'elle soit plus accentuée qu'un liquide à pression nulle (voir section 2.2).

Finalement, plusieurs chercheurs ont mesuré expérimentalement la densité du liquide à l'état stable près de la température de fusion. D'une part, certains résultats montrent que la densité se comporte de façon linéaire près du point de fusion ($\rho_m = 2.52 \text{ g/cm}^3$)^[37,51] alors que d'autres ont mesuré une augmentation soudaine de la densité ($\rho_m = 2.57 \text{ g/cm}^3$)^[54,55] ce qui fait penser à une possible transition liquide/liquide. Puisque les observations concernant l'augmentation soudaine de la densité ne sont pas corroborées par des groupes de recherche indépendants, nous avons comparé notre courbe de la densité à pression nulle avec les résultats de Glazov^[51]. D'après ces travaux expérimentaux, nous pouvons voir un changement plus rapide, par rapport à nos résultats numériques, de la densité près du point de fusion bien que la différence de densité à la température de fusion soit de 2.5%.

2.2 Structure liquide

Plusieurs recherches se sont concentrées sur la structure du silicium liquide près du point triple par des méthodes expérimentales^[30,32] et numériques notamment à l'aide des potentiels semi-empiriques de SW^[10,29,56] et de Tersoff^[50,57,58], de méthodes liaisons-fortes ("tight-binding")^[59] et de calculs *ab initio*^[60] jumelées à la dynamique moléculaire.

On sait depuis les travaux expérimentaux de Waseda et Suzuki^[30] en 1975 que les atomes du silicium liquide possèdent en moyenne 6.4 premiers voisins et que ceux-ci sont plus distants les uns des autres que dans la structure cristalline. Les FRD montrent également une structure présente jusqu'aux deuxièmes voisins mais qui s'estompe ensuite rapidement (figure 2.4). Dû à sa coordination peu élevée par rapport aux autres liquides métalliques, il est généralement admis que le silicium liquide conserve une réminiscence des liens covalents du cristal bien qu'il soit de nature métallique. On observe à partir de différentes simulations numériques^[50,57-60] que les atomes du liquide semblent privilégier des angles de 53° et 92°. Puisqu'un atome appartenant au liquide possède plus de voisins immédiats qu'en phase cristal-

line, il est normal que la distance entre eux soit plus grande et les angles de liaisons plus petits.

Une hypothèse proposée par Waseda et Suzuki ^[30](1975) suggère que le liquide possède un arrangement atomique similaire à l'étain-blanc (élément de la même colonne du tableau périodique que le silicium). La structure de l'étain-blanc est composée de tétraèdres compressés dans une direction et allongés dans les deux autres de sorte qu'un atome possède quatre voisins immédiats et deux légèrement plus distants. Les simulations numériques ^[50,57] montrent par le biais de la distribution des angles de liaisons que le silicium liquide ne peut être formé que de structure étain-blanc. Ishimaru *et al.* ^[50] ont alors proposé que le liquide oscille entre la structure étain-blanc et hexagonale simple (wurtzite). Toutefois, cette hypothèse fut rejetée lorsque Liu et collègues ^[57] ont poussé plus loin l'analyse en variant la température du liquide et en notant précisément les pics de la distribution des angles de liaisons. Notre analyse de configurations liquides à l'aide de blocs cristallins élémentaires (voir section 4.2, page 65) démontre que moins de 8% des atomes font partis d'une structure wurtzite. À notre sens, il est injustifié de décrire la structure du silicium liquide par une combinaison flexible de structures cristallines.

Ishimaru *et al.* ^[58] ont comparé les propriétés liquides des potentiels semi-empiriques de SW et Tersoff. D'après leur rapport, le potentiel SW génère des liquides de structure plus proche du silicium réel que celui développé par Tersoff. Toutefois, le potentiel de Tersoff fournit une meilleure distribution des angles de liaisons qui concorde avec les données issues de calculs *ab initio*. Selon Štich et collègues ^[60], la divergence au niveau de l'arrangement atomique proviendrait du caractère tétraédrique sur-estimé par le modèle SW où l'interaction à trois corps demande une paramétrisation sur-élevée pour stabiliser le réseau cristallin. En ce qui concerne les angles de liaisons, le potentiel SW ne semble pas livrer des résultats similaires aux calculs de principe premier quoiqu'il puisse s'agir d'un artefact du rayon de coupure trop court utilisé par Ishimaru et collègues. En effet, Jakse *et al.* ^[56] obtiennent des fonctions de distribution des angles de liaisons très convaincantes en prenant un rayon de coupure de 3.33 Å au lieu de 3.1 Å et un potentiel SW légèrement modifié pour reproduire les données expérimentales ^[32]. Bref, comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, aucun potentiel semi-empirique n'est parfait et leurs propriétés peuvent varier sensiblement selon les paramètres utilisées et les conditions qu'on impose au

système.

TAB. 2.1: Coordination moyenne du liquide SW stable et surfondu dans l'ensemble NPT à pression nulle et dans l'ensemble NVT à densité constante de 2.32 g/cm^3 . Les moyennes de la pression et de la densité sont également affichées pour les températures de 1250, 1700 et 2900 K.

Température (K)	Coordination		Densité (g/cm^3)		Pression (GPa)	
	NPT	NVT	NPT	NVT	NPT	NVT
1250	5.63	4.97	2.47	2.32	0.0	-1.88
1700	5.86	5.45	2.46	2.32	0.0	-3.15
2900	5.83	5.68	2.38	2.32	0.0	-1.30

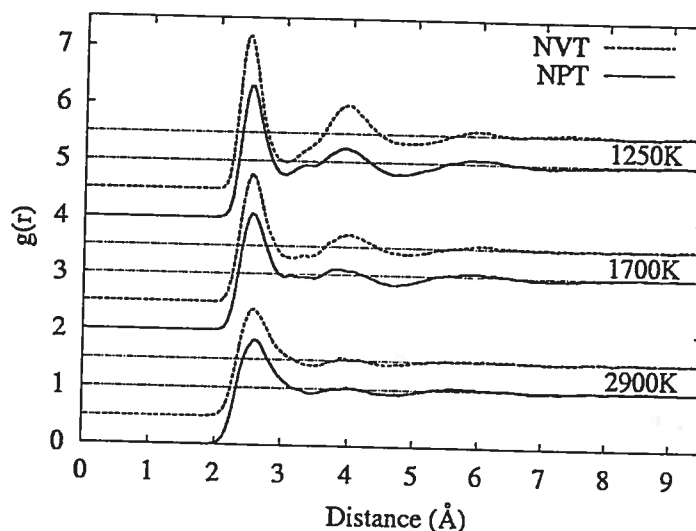


FIG. 2.4: Fonctions de distribution radiale pour le liquide SW à 1250 (haut), 1700 (milieu) et 2900 K (bas) dans l'ensemble NPT à pression nulle et dans l'ensemble NVT à densité constante de 2.32 g/cm^3 .

Nos résultats (figure 2.4 et tableau 2.1) montrent que la structure du liquide à pression nulle et à densité constante de 2.32 g/cm^3 sont presque identiques à haute température (2900 K). Par contre, on perçoit une légère différence de structure près de la température de fusion (1700 K). Les deux premiers pics deviennent plus importants et le creux entre eux s'agrandit pour le liquide à densité constante ce qui signifie que le système contient plus de structure cristalline. D'ailleurs, la coordination[¶] des

[¶]Nous calculons la coordination à partir de la FDR avec un rayon de coupure de 3.1 Å pour les liquides.

liquides NPT et NVT diffèrent par 7.5% (tableau 2.1). Une fois dans la phase surfondue (1250 K), le liquide à densité constante montre beaucoup de structure dû à l'accroissement des premiers et deuxièmes voisins de la fonction de distribution radiale et possède une coordination relativement faible d'environ 5. Cette structure ressemble beaucoup à la FDR calculée à l'aide de méthode *ab initio* à 1250 K et à 2.59 g/cm^3 . Cependant, elle diffère de la courbe expérimentale mesurée par Ansell et collègues [32] où l'on voit deux épaules prendre place à la suite du pic des premiers voisins. Ces travaux expérimentaux sur le silicium liquide en surfusion soulignent que le pic des premiers voisins devient plus étroit et la coordination diminue de 6.4 à 5.6 (1829 K et 1542 K, respectivement). Des simulations de dynamique moléculaire avec un potentiel SW modifié [56] où le paramètre σ pour la longueur des liens est diminué de 2% reproduisent bien les propriétés structurales du liquide surfondu tel que mesurées par Ansell et collègues. En somme, il est important de retenir qu'il existe une différence non-négligeable de structure entre les liquides surfondus à 1250 K dans l'ensemble NPT et NVT alors que leur structure est similaire dans la phase stable. Cette différence de structure des liquides à 1250 K joue nécessairement un rôle dans le fait que nous parvenons à cristalliser dans l'ensemble NVT en moins de 10 ns et non dans l'ensemble NPT (voir section 4.4.3, page 84).

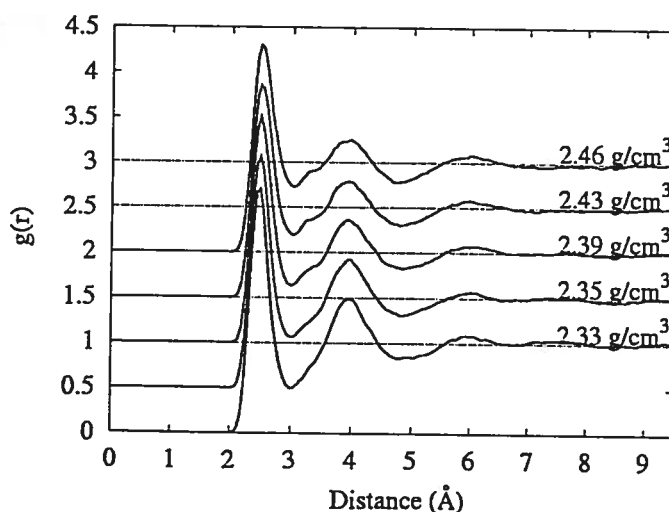


FIG. 2.5: Fonctions de distribution radiale pour le liquide SW surfondu (1250 K) à différentes densités. Il s'agit des cinq valeurs utilisées pour l'intégration thermodynamique (voir section 4.4.3, page 84 et annexe III, page 98) dont la coordination respective de chacune est 5.55, 5.46, 5.29, 5.13, 5.00 (de haut en bas).

Nous présentons par ailleurs les FDR à 1250 K pour les cinq densités intermédiaires

au liquide à densité constante (NVT : $\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$) et à pression nulle (NPT : $\rho = 2.47 \text{ g/cm}^3$). Il s'agit des cinq densités choisies pour l'intégration thermodynamique servant au calcul de l'énergie libre ΔF_l du liquide surfondu à densité constante de 2.32 g/cm^3 (voir section 4.4.3, page 84 et annexe III, page 98). On constate que la transition entre le liquide NPT et NVT (figure 2.12, de haut en bas) se fait de façon continue ce qui est un bon signe pour la validité d'une intégration gaussienne.

2.3 Transition liquide/liquide

Il n'est pas commun à notre expérience quotidienne de concevoir deux ou plusieurs phases liquides distinctes (polyamorphisme). Néanmoins, les lois de la thermodynamique permettent à la région liquide du diagramme de phase d'une substance pure d'être divisée en plusieurs états [21,61]. Notre conception microscopique d'un liquide est celle d'un système dynamique avec un réarrangement moléculaire constant ce qui rend difficilement envisageable les phases liquides distinctes dont la composition est la même, mais possédant des propriétés thermodynamiques et structurales différentes. Pourtant, nous sommes bien habitués au polymorphisme des cristaux d'une substance pure. Par exemple, la glace possède plusieurs phases cristallines distinctes de structure cubique ou hexagonale selon la pression et la température (figure 2.6). En comprimant uniformément le silicium cristallin à la température ambiante, le semiconducteur de structure diamant se transforme en métal de structure étain-blanc à 12 GPa [62], puis en structure wurtzite métallique à 16 GPa [63,64].

La phase amorphe d'un matériau peut être produite de plusieurs façons en laboratoire. Par exemple, on obtient un amorphe H_2O de haute densité en bombardant un cristal de glace (structure I_h) avec un faisceau d'électrons alors qu'en refroidissant extrêmement vite des micro-gouttellettes d'eau, on génère un amorphe de basse densité [22]. Donc, le polyamorphisme est présent dans la phase amorphe du H_2O . Il faut noter que l'amorphe est un état hors-équilibre de la phase liquide métastable car il possède plusieurs minimums locaux. Ainsi, les transitions provenant de ou allant vers l'amorphe sont différentes des autres transitions (voir figure 2.7). Elles ne sont donc pas de vraies transitions thermodynamiques, mais dépendent des conditions expérimentales et, en particulier, de l'échelle de temps des observations.

Généralement, les liquides se compriment et se solidifient dans un état cristallin plus dense et compact lorsqu'on diminue leur température. Par contre, les liquides

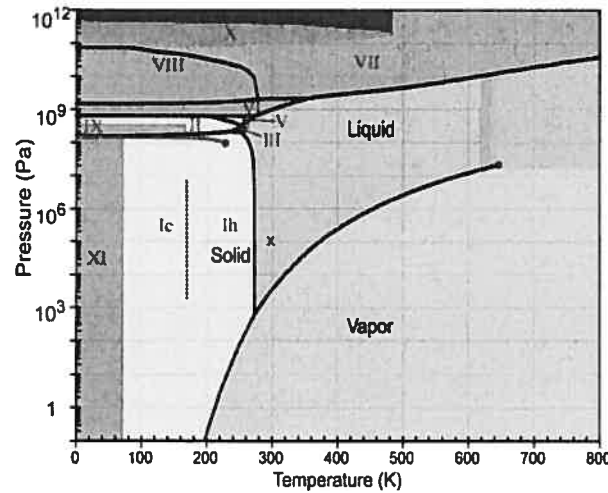


FIG. 2.6: Diagramme de phase de l'eau. La glace possède plusieurs phases distinctes. De plus, le solide H_2O comprend deux phases amorphes différentes de basse et haute densité. Il semble que les phases distinctes de basse et haute densité de l'eau seraient connectées à celles de l'amorphe.

tétravalents possédant une structure moléculaire ouverte à basse pression comme l'eau (H_2O), la silice (SiO_2) et le silicium (Si), montrent un maximum de densité en fonction de la température. Nos simulations révèlent que le silicium SW détient un maximum de densité vers 1300 K dans la région du liquide métastable non loin de la température de transition amorphe $T_a \sim 1060$ K (voir figure 2.3). Cette anomalie thermodynamique serait reliée à la présence de phases distinctes du liquide [20, 21, 65]. La transition liquide/liquide serait alors la continuité à plus haute température des transitions polyamorphiques [22, 66–68]. Des travaux *ab initio* sur le silicium amorphe ont mis en évidence une transition irréversible provoqué sous compression entre une

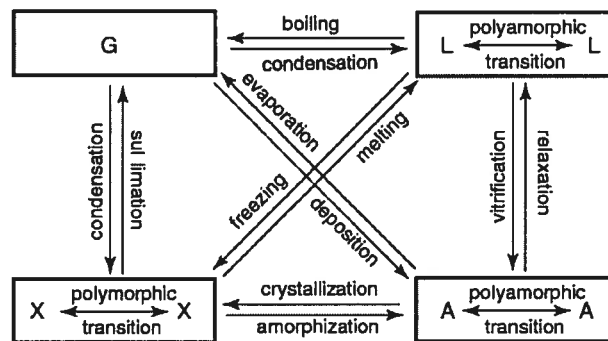


FIG. 2.7: Transition entre les phases cristallines (X), liquides (L) et gazeuses (G) de l'eau [22].

phase amorphe de basse densité (LDA^{||}) et de haute densité (HDA) [69]. La figure 2.8, tirée des travaux de Mishima et collègues [22] sur l'eau, montre la connection qui existerait entre les phases amorphes de basse densité (LDA) et de haute densité (HDA) par rapport aux phases liquides de basse densité (LDL) et haute densité (HDL). On remarque que la transition liquide/liquide (courbe F de la figure 2.8) se situerait dans la région métastable à relativement haute pression (plus de 100 MPa).

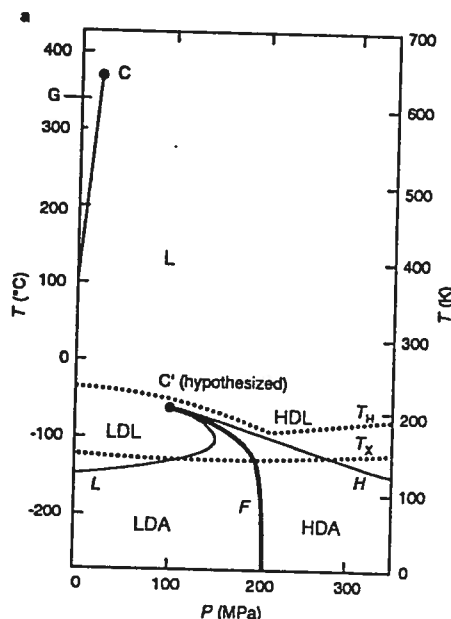


FIG. 2.8: Les relations de phase schématisées entre le liquide stable, de basse densité (LDL), de haute densité (HDL) et l'amorphe de basse densité (LDA) et de haute densité (HDA) pour l'eau [22]. C et C' sont le point critique connu et le second point critique hypothétique respectivement. F désigne la ligne de transition de phase du premier ordre qui se produit en dessous de T_c alors que L et H indiquent les limites de métastabilité des phases LDA et HDA.

Cette hypothèse demeure difficile à prouver expérimentalement puisque les liquides surfondus gèlent spontanément en dessous de la température de nucléation homogène T_H et l'amorphe de H_2O cristallise sous la température de cristallisation T_X . Ainsi, la congélation des liquides rend les expériences sur l'état liquide surfondu presque impossible entre T_H et T_X .

Grâce à un modèle transparent (potentiel harmonique gaussien), Sciortino et collègues [20] ont montré à partir d'une équation d'état simple qu'il existait bien une relation entre les anomalies de densité de l'eau et la présence d'une transition li-

^{||}LDA : low density amorphous, HDA : high density amorphous, LDL : low density liquid, HDL : high density liquid

quide/liquide. Ils ont comparé leur modèle aux données numériques obtenues par le potentiel "extended simple-point charge" (SPC/E) qui reproduit bien les anomalies de densité de l'eau pour s'apercevoir que le point critique de la transition liquide/liquide devrait se produire à basse température et haute pression (figure 2.9). Toutefois, la transition se situe dans la région amorphe du H_2O et en dessous de la courbe de Kauzmann qui signifie un état d'entropie négative. Techniquement, la transition liquide/liquide ne devrait pas exister dans l'approximation du modèle harmonique gaussien. Par contre, le point critique devrait se déplacer dans la région d'entropie positive en incluant les contributions anharmoniques. Si tel est le cas, la possibilité d'observer la transition liquide/liquide ne serait entravée que par le ralentissement de la dynamique à basse température et donc, par la cristallisation.

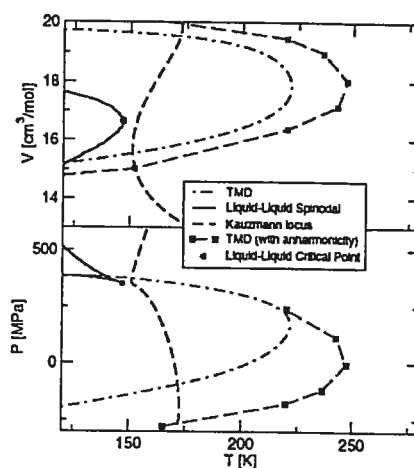


FIG. 2.9: Diagramme de phase pour le potentiel harmonique gaussien SPC/E de l'eau. On remarque la ligne de température de densité maximale (TMD), la courbe spinodale et le point critique liquide/liquide de même que la courbe de Kauzmann.

Malgré tout, les transitions liquide/liquide ne sont pas exclues de la région stable du diagramme de phase du liquide. Des expériences en laboratoire ont mis en évidence un changement de structure lorsqu'une pression élevée de quelques GPa était appliquée au liquide de Si ^[24], dioxyde de germanium (GeO_2) ^[25] et phosphore (P) ^[26]. De plus, des simulations numériques ^[23] ont observé deux phases distinctes de densité différente pour la silice (SiO_2) liquide à température élevée.

2.3.1 Pression nulle

Dans un premier temps, nous avons tenté d'observer une transition liquide/liquide dans la région métastable comme le suggère les recherches sur l'eau (voir figure 2.8). En maintenant une pression nulle sur le liquide, nous avons suivi son évolution vers l'état amorphe à mesure que la température diminue. Si un deuxième liquide possédant des propriétés thermodynamiques et structurales différentes du premier existe dans cette région, nous devrions l'apercevoir en changeant légèrement la température de sorte que le système traverse la courbe de coexistence liquide/liquide. Il est réaliste de penser que cette deuxième phase liquide posséderait une structure et une densité intermédiaire entre la phase solide et liquide si elle se trouve dans la région métastable.

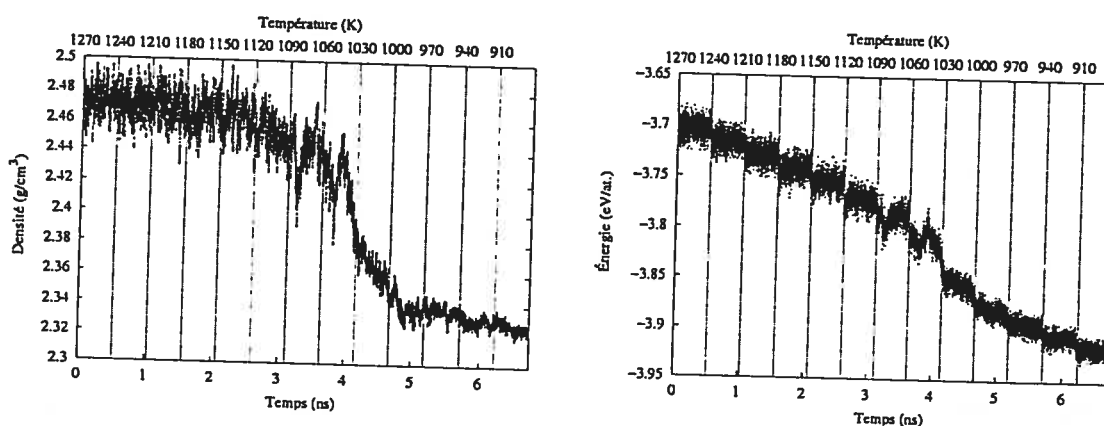


FIG. 2.10: Densité et énergie en fonction de la température et du temps pour un liquide maintenu à pression constante de 0 GPa. Partant de 1270 K et en diminuant la température par pas de 30 K à intervalle régulier, on aperçoit un plateau de densité avant et après la transition. Cependant, le comportement de la densité fluctue beaucoup autour de la température de transition (~ 1060 K). L'énergie totale diminue par plateau suivant la baisse de la température sauf pour la région où la transition s'effectue. Les lignes verticales délimitent le temps de la simulation à une température constante avant que celle-ci ne soit diminuée de 30 K.

Nous avons donc suivi en détail le développement du liquide. D'abord en diminuant la température du système de 30 K à intervalle régulier, nous apercevons une transition de phase vers 1060 K (figure 2.10). On voit que le système change d'état puisqu'il se transforme vers une phase moins dense mais plus favorable énergétiquement et il montre beaucoup de variation de densité et d'énergie au milieu de la transition (1060 K). L'énergie totale du système diminue par plateau puisque nous diminuons la température de la même façon. Par contre, la densité du

liquide demeure stable à l'intérieur des fluctuations avant (phase liquide) et après (phase amorphe) la transition.

Afin de distinguer une phase liquide distincte dans la région immédiate à la transition, nous avons re-simulé le comportement du liquide en partant de son état à 1090 K et en diminuant par petits pas de 5 K jusqu'à 1000 K. Nous avons fait ces simulations dans l'ensemble NPT de même que NPH pour distinguer, cette fois, la chaleur latente émise par les atomes.

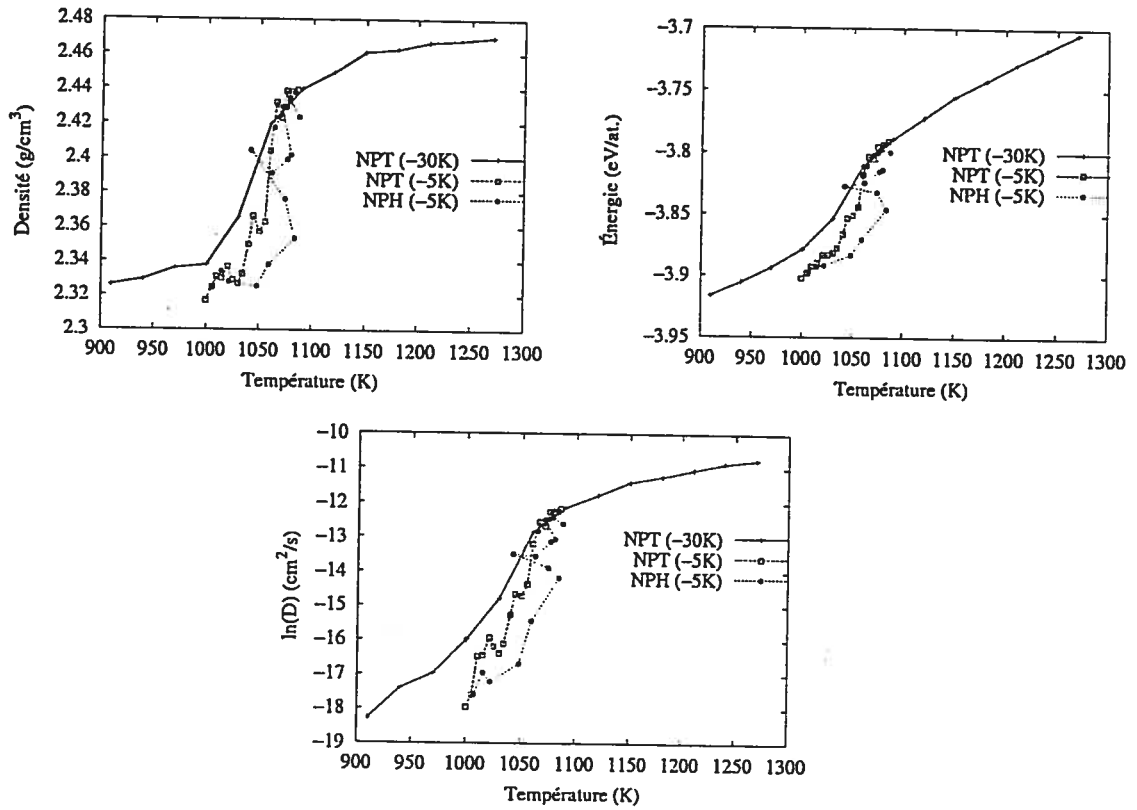


FIG. 2.11: Densité moyenne, énergie moyenne et diffusion en fonction de la température pour un liquide maintenu à pression constante de 0 GPa. Les courbes "NPT (-30K)" représentent les valeurs issues de nos simulations dans l'ensemble NPT lorsque la température est diminuée par intervalles réguliers de 30 K tandis que les courbes "NPT (-5K)" et "NPH (-5K)" correspondent aux simulations dans ces 2 ensembles pour des pas de température de -5 K. On voit que la transition est plutôt lisse de type deuxième ordre lors de simulations dans l'ensemble NPT alors qu'on distingue une succession d'absorption et d'émission de chaleur latente dans l'ensemble NPH. Cette dernière simulation montre une succession d'absorption et d'émission de chaleur latente propre au transition du premier ordre. À noter que les lignes ne sont que des guides pour les yeux.

Les résultats de nos simulations NPT montrent une transition plutôt lisse du liquide vers l'amorphe (figure 2.11). Bien que la densité, l'énergie et la diffusion

diminuent plus rapidement autour de 1060 K, on ne rencontre pas de discontinuités majeures. On remarque que les états atteints lorsque la température est diminuée par intervalle de 5 K sont mieux relaxés que pour des intervalles de 30 K. Ceci démontre encore une fois qu'un état métastable dépend intimement du temps de relaxation.

Nos simulations dans l'ensemble NPH dévoilent un comportement plus complexe de la transition. Étant donné que la température du système n'est pas fixe, on peut mieux distinguer les émissions et absorptions de chaleur latente du système. Lors d'une transition liquide/amorphe, il y a une transformation de la structure du système, mais généralement ce type de transition ne montre pas de changements discontinus des propriétés physiques puisqu'il ne s'agit pas d'une vraie transition de phase. En observant le changement de l'énergie en fonction de la température, on remarque plusieurs variations importantes qui soulignent une succession d'absorption et d'émission de chaleur (figure 2.11). Bref, cette transition semble plus discontinu (de type 1er ordre) qu'on ne le présageait par les simulations dans l'ensemble NPT puisque la température diminue puis augmente par près de 30 K et on voit des déviations aux courbes de la densité et de la diffusion aux mêmes instants.

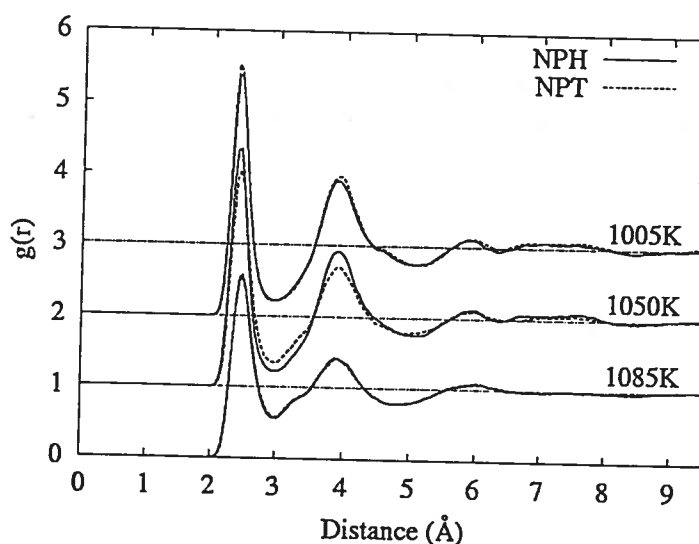


FIG. 2.12: Fonctions de distribution radiale du système autour de la température de transition dans l'ensemble NPT et NPH. On compare les FDR lors de la transition à différentes températures de 1085 K (bas), 1050 K (milieu) et 1005 K (haut). On s'aperçoit que la structure atomique du système dans l'ensemble NPT et NPH est similaire avant (1085 K) et après (1005 K) la transition alors qu'elle diffère pendant la transition (1050 K).

En regardant la structure atomique du système, on s'aperçoit qu'elle demeure la même pour l'ensemble NPT et NPH que ce soit avant (1085 K) ou après (1005 K) la transition (figure 2.12). Toutefois, les fonctions de distribution radiale montrent une différence immédiatement après la transition (1050 K). On arrive aux mêmes conclusions en analysant la densité et l'énergie moyennes ainsi que la diffusion du système (voir figure 2.11). En d'autres mots, les points initiaux et finaux demeurent équivalents lors de simulations dans l'ensemble NPT et NPH, cependant le chemin thermodynamique et cinétique paraît différent.

Sastry et Angell ^[70] supposent par le biais de simulations numériques principalement dans l'ensemble NPH que le silicium entreprend une transition liquide/liquide de premier ordre vers 1060 K pour ensuite se transformer de façon continue vers l'état amorphe. Or, une transition de premier ordre entre un liquide de haute densité et un liquide de basse densité (plus proche d'un solide cristallin) serait accompagné d'une émission de chaleur latente. Leurs simulations et les nôtres montrent effectivement une émission de chaleur latente lorsqu'on regarde le comportement de l'énergie (ou enthalpie). Sastry et Angell concluent qu'il existe un liquide distinct à 1050 K parce que les atomes dans cet état possèdent un déplacement carré moyen de comportement linéaire et une structure atomique plus prononcée vers l'état cristallin que le liquide avant la transition. Or, il est important de noter que la diffusion des atomes change considérable lors de la transition et la constante de diffusion D est de $5.65 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le liquide refroidi à 1050 K dans l'ensemble NPH et $D = 4.09 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans l'ensemble NPT. Cette diffusion demeure néanmoins de un ou deux ordres de grandeur plus élevés qu'un cristal à 1050 K, $D = 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. C'est pourquoi nous croyons que l'état du système doit être un liquide de basse densité plutôt qu'un solide amorphe.

Ensuite, nous avons comparé le déplacement carré moyen des atomes pour les configurations liquides refroidies à 1050 K dans l'ensemble NPT et NPH, c'est-à-dire immédiatement après la transition, avec celui d'un amorphe de bonne qualité généré par le potentiel mSW ^[38] et chauffé lentement jusqu'à 1050 K. À partir de la figure 2.13, on remarque que la diffusion de l'amorphe chauffé à 1050 K (dans l'ensemble NPT) est semblable à celle des configurations liquides provenant de nos simulations précédentes dans l'ensemble NPT et NPH. De plus, la structure issue des FDR (non-montré) de l'amorphe chauffé à 1050 K est presque identique aux liquides refroidies

à 1050 K dans l'ensemble NPT et NPH (à $t=0$ ns). Ainsi, l'amorphe atteint déjà la phase liquide de basse densité à 1050 K dans l'ensemble NPT.

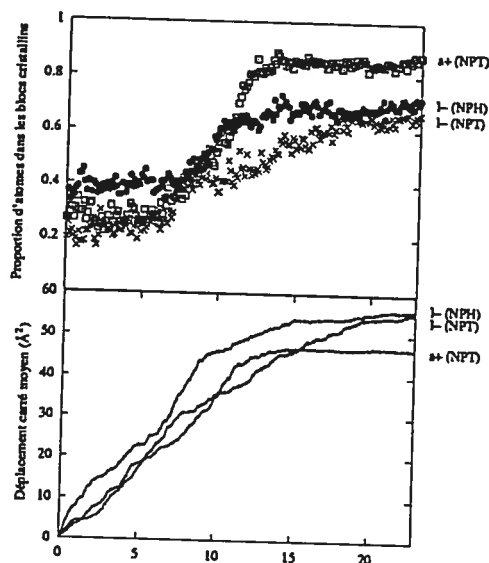


FIG. 2.13: Proportion d'atomes appartenant aux structures cristallines (haut) et déplacement carré moyen des atomes (bas) pour les configurations liquides refroidies et amorphe chauffé à 1050 K. Les liquides provenant de nos simulations dans l'ensemble NPT "l- (NPT)" et NPH "l- (NPH)" à 1050 K diffusent presque autant que celle de l'amorphe "a+ (NPT)" préalablement chauffé à 1050 K. De plus, la diminution de diffusion des atomes après 10 ns pour la configuration amorphe chauffé à 1050 K est liée au fait qu'elle cristallise. Près de 90% des atomes le constituant appartiennent à des structures cristallines wurtzite ou diamant après 20 ns. La cristallisation se produit également pour les liquides refroidies à 1050 K.

Enfin, on observe une cristallisation des phases liquides de basse densité à 1050 K puisque la proportion d'atomes appartenant aux structures cristallines wurtzite et diamant (voir section 4.2, page 65) fait plus que doubler après les 10 premières nanosecondes (figure 2.13) pour finalement atteindre 90% dans le cas de l'amorphe chauffé à 1050 K. Cette cristallisation du système à 1050 K explique la perte de diffusion des atomes. Ainsi, la rapidité avec laquelle le système cristallise indique qu'il possède une grande mobilité pour explorer l'espace des configurations et finalement trouver le puit de la configuration cristalline ce que seulement un liquide peut faire, non un solide.

Bref, étant donné que la transition est accompagnée d'un dégagement de chaleur latente, donc de type premier ordre, que le système à 1050 K possède une diffusion relativement grande pour ne pas être considéré comme solide et qu'il parvient à cristalliser en moins de 20 ns, nous sommes en présence d'une transition liquide/liquide.

2.3.2 Pression négative

Dans le but de forcer la transition liquide/liquide, c'est-à-dire d'un liquide vers un autre de propriétés avoisinantes au cristal, nous avons examiné le comportement du système à pression constante de -2 GPa pour favoriser l'ouverture des liaisons.

Le système à pression négative de -2 GPa possède une densité plus faible et une température de transition du liquide surfondu plus élevée qu'à pression nulle (voir figure 2.3). Partant de la phase liquide surfondu à 1470 K, nous avons épié le comportement de la densité et de l'énergie lorsque le liquide se dirige vers la phase amorphe. On aperçoit une transition continue avec une légère chute de densité vers 1230 K en diminuant la température par pas de 30 K (figure 2.14). Par contre, l'énergie diminue de façon régulière avec la température.

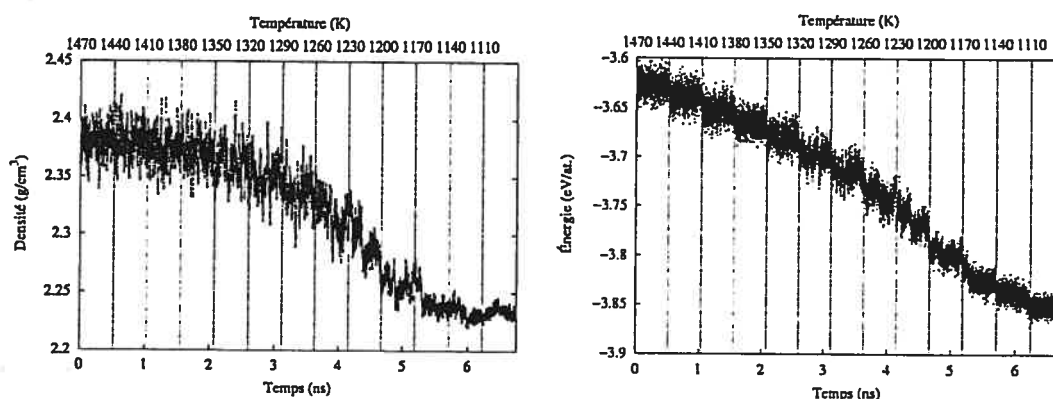


FIG. 2.14: Densité et énergie en fonction de la température et du temps pour une liquide maintenu à une pression constante de -2 GPa. En diminuant la température par pas de 30 K, le comportement de la densité (gauche) et de l'énergie (droite), lors de la transition, est presque continue avec un léger saut de densité vers 1230 K. Les lignes verticales délimitent le temps de la simulation pour une température constante avant que celle-ci ne soit diminuée par pas de 30 K.

Afin d'obtenir une meilleure résolution, nous avons utilisé un pas de -10 K pour étudier en détail cette région de la transition sans toutefois distinguer de phases liquides distinctes. La variation de la densité et de l'énergie moyennes donne une courbe relativement lisse en fonction de la température (figure 2.15). De plus, les simulations dans l'ensemble NPH n'indiquent aucune absorption ou émission de chaleur latente lors de la transition. Les FDR montrent que l'état final après la transition (à 1160 K) est très similaire à l'amorphe provenant des simulations à pression nulle. Nous sommes donc en présence d'une transition liquide/amorphe de

type deuxième ordre. Notons que les trajectoires générées par nos simulations dans l'ensemble NPT et NPH se ressemblent beaucoup et que les points initiaux et finaux sont équivalents d'un point de vue thermodynamique, cinétique et structural (FDR non montrée).

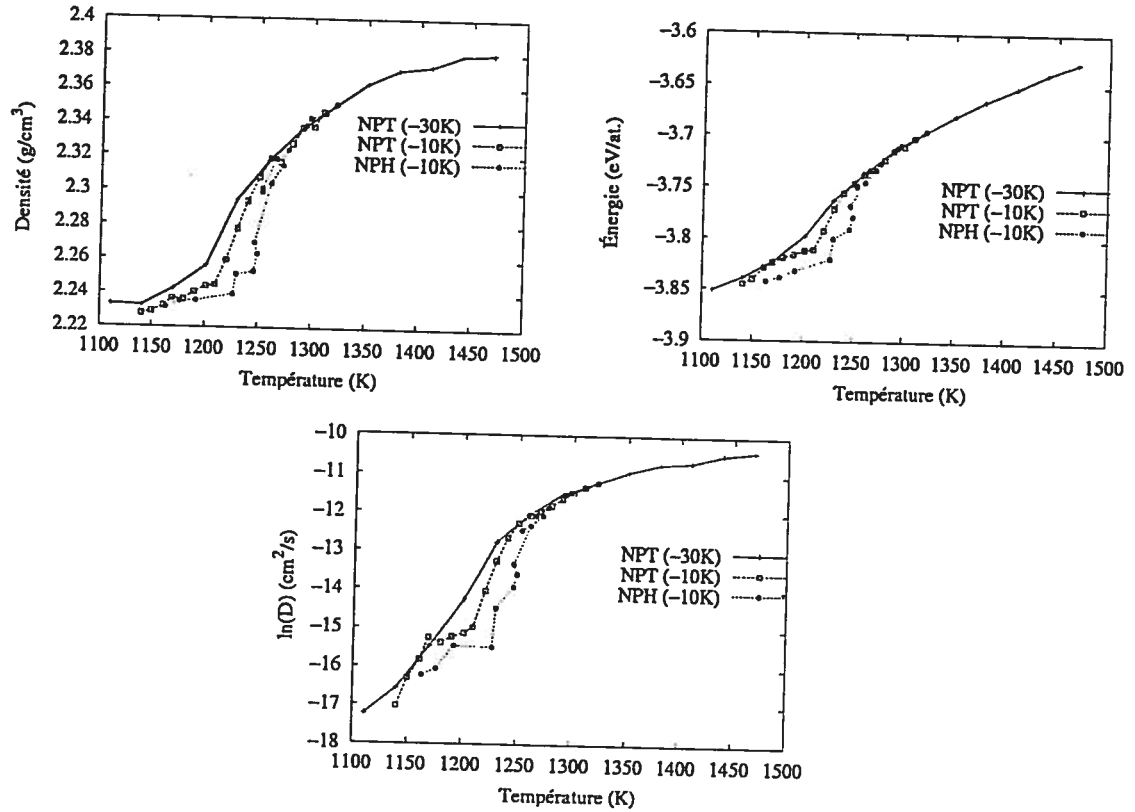


FIG. 2.15: Densité moyenne, énergie moyenne et diffusion en fonction de la température pour un liquide maintenu à pression constante de -2 GPa. Les courbes "NPT (-30K)" représentent les valeurs issues de nos simulations dans l'ensemble NPT lorsque la température est diminuée par intervalles réguliers de 30 K tandis que les courbes "NPT (-10K)" et "NPH (-10K)" correspondent aux simulations dans ces 2 ensembles pour des pas de température de -10 K. On voit que la transition liquide/amorphe est de type deuxième ordre puisqu'aucune absorption ou émission de chaleur latente n'est distinguée à partir des simulations dans l'ensemble NPH. À noter que les lignes ne sont que des guides pour les yeux.

2.3.3 Potentiel modifié

Dans le même ordre d'idée que notre étude précédente à pression négative, nous avons fait de nouvelles tentatives pour reconnaître une transition liquide/liquide avec des versions modifiées du potentiel SW. En effet, nous avons augmenté le paramètre à trois corps λ du potentiel SW de 1.05 et 1.125 fois sa valeur originale (voir section

1.1.2, page 11) pour favoriser les liens tétravalents. Le liquide surfondu est maintenu à pression nulle.

Le comportement dynamique et thermodynamique de ces deux potentiels modifiés est similaire. Nous allons donc discuter des résultats concernant le potentiel avec $\lambda = 1.05 \lambda_0$. D'abord, la densité est inférieure au système avec les paramètres SW originaux puisque favoriser les liaisons tétraédriques provoquent une ouverture de la structure. De plus, une augmentation de l'énergie des liens à trois corps élève la température de transition.

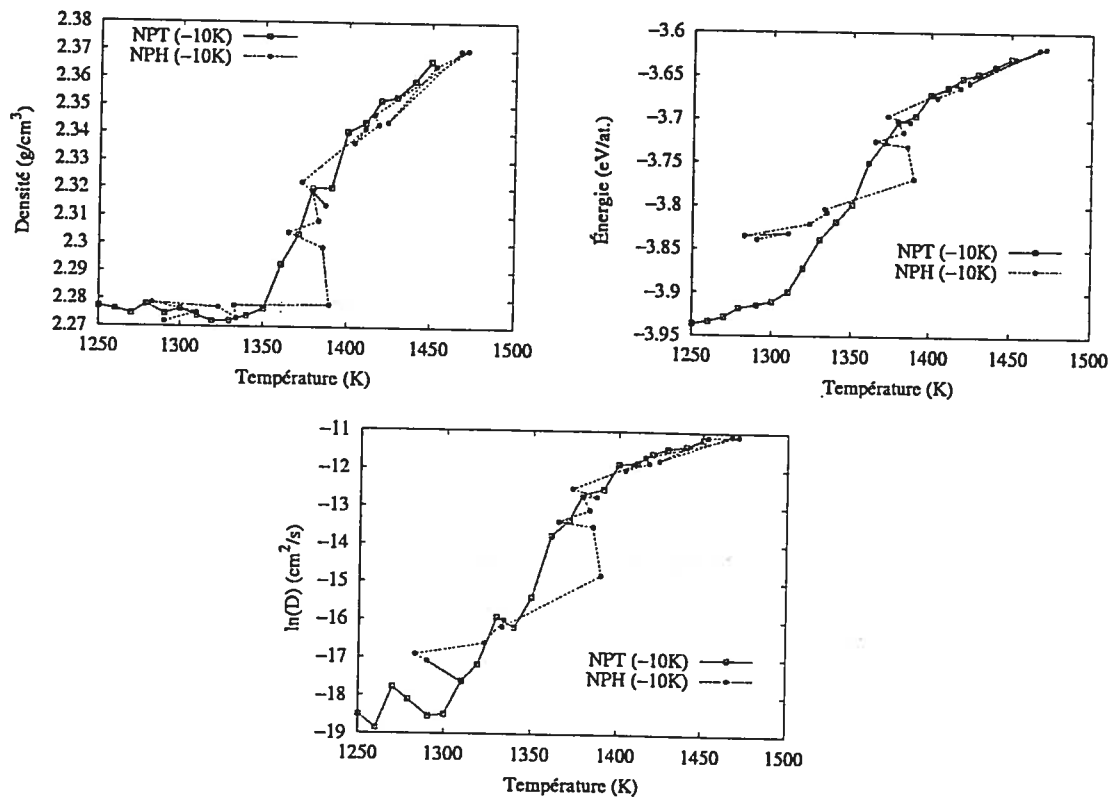


FIG. 2.16: Densité moyenne, énergie moyenne et diffusion en fonction de la température pour un liquide maintenu à pression constante de 0 GPa avec le potentiel modifié $\lambda = 1.05 \lambda_0$. Les courbes "NPT (-10K)" et "NPH (-10K)" correspondent aux simulations dans ces deux ensembles lorsque la température est diminuée par intervalles réguliers de 10 K. Comme pour la transition avec le potentiel original, on voit que la transition est plutôt lisse lors de simulations dans l'ensemble NPT alors qu'on distingue une succession d'absorption et d'émission de chaleur latente dans l'ensemble NPH. À noter que les lignes ne sont que des guides pour les yeux.

Étant donné que la transition du liquide surfondu s'effectue autour de 1380 K pour ce potentiel modifié, nous avons étudié le comportement de la densité, de l'énergie et de la diffusion en diminuant la température par pas de 10 K partant

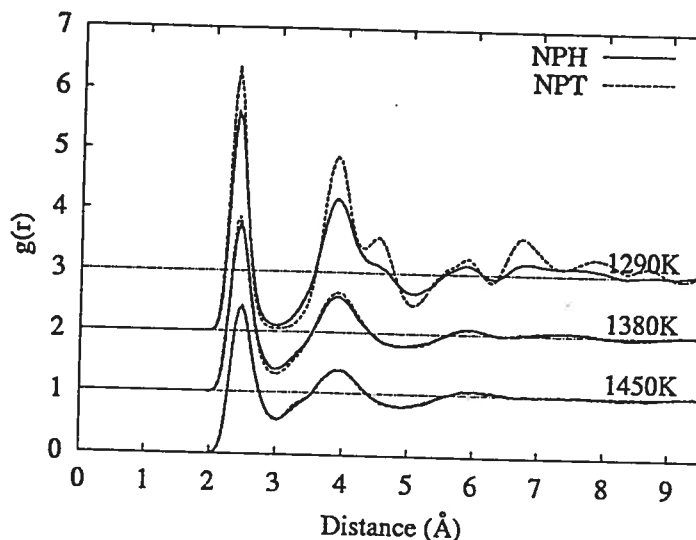


FIG. 2.17: Fonctions de distribution radiale du système autour de la température de transition dans l'ensemble NPT et NPH. On compare les FDR lors de la transition à différentes températures de 1450 K (bas), 1380 K (milieu) et 1290 K (haut). On s'aperçoit que la structure atomique du système dans l'ensemble NPT et NPH est similaire avant (1085 K) et pendant (1380 K) la transition. Toutefois, la configuration provenant de l'ensemble NPT contient plus de structures cristallines après la transition (1290 K).

de 1450 K. Cette transition est similaire à la transition provenant des simulations à pression nulle avec les paramètres SW originaux (voir section 2.3.1). Encore une fois, le comportement du système dans l'ensemble NPT indique une transition de type deuxième ordre alors que pour l'ensemble NPH, la transition est non-linéaire (de type premier ordre) avec une suite d'absorption et d'émission de chaleur (figure 2.16). Bien que les points thermodynamiques et cinétiques avant la transition soient équivalents pour l'ensemble NPT et NPH, ils ne le sont plus après la transition. On distingue une différence significative d'énergie entre ces deux états finaux. Par contre, la densité des états pour les deux ensembles est semblable après la transition. En fait, l'état final à 1290 K issu de l'ensemble NPT est plus favorable énergétiquement puisqu'il contient beaucoup de structures cristallines comme le démontre les fonctions de distributions radiales (figure 2.17). En effet, on voit apparaître, grâce à la FDR, le pic des troisièmes voisins pour le système dans l'ensemble NPT alors qu'il ne fait que s'amorcer pour la configuration provenant de l'ensemble NPH. L'analyse des blocs élémentaires cristallins (voir section 4.2, page 65) montre que les configurations à 1290 K contiennent une forte proportion d'atomes appartenant aux structures cris-

tallines wurtzite et diamant, soit 95% dans l'ensemble NPT et 70% dans l'ensemble NPH. En somme, la transformation décrite ici est une transition de premier ordre liquide/cristal.

2.3.4 Haute pression

Bien que les théories actuelles se concentrent principalement dans la région métastable de l'eau pour découvrir une éventuelle transition liquide/liquide, rien n'empêche celle-ci de se trouver à plus haute température et/ou pression du diagramme de phase pour un liquide différent comme le silicium. Des travaux expérimentaux soulignent un changement de structure du liquide à haute pression pour le Si ^[24], GeO₂ ^[25] et P ^[26].

Nous avons donc étudié le changement structural et thermodynamique du silicium SW liquide à haute pression et à température constante de 1700 K. Puisque la température de fusion diminue linéairement avec la pression appliquée pour le Si ^[71], nous avons comprimé notre échantillon liquide de 0 à 23 GPa. Ainsi, nos simulations demeurent dans la région liquide stable du diagramme de phase.

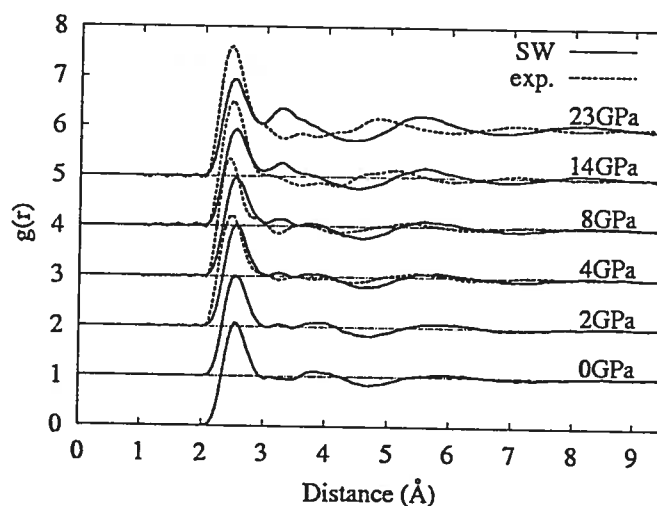


FIG. 2.18: Comparaison des FDR du liquide à haute pression entre les données expérimentales ^[24] (exp.) et les simulations numériques (SW) dans l'ensemble NPT à 1700 K. On constate une différence importante de structure entre les FDR issues du potentiel SW et les données expérimentales.

Les FDR montrent une différence non-négligeable qui existe entre nos résultats numériques et les données expérimentales ^[24] (figure 2.18). Contrairement aux résultats

expérimentaux qui voient un changement brusque de la structure atomique du silicium liquide entre 8 et 14 GPa, nos résultats avec le potentiel SW ne vont pas dans le même sens. Par ailleurs, il faut demeurer prudent par rapport à l'utilisation de potentiels en dehors des conditions où ils ont été élaborés. Puisque le potentiel semi-empirique de SW est développé pour représenter les propriétés physiques du silicium à pression nulle, il est normal qu'il ne reproduise pas correctement le comportement du silicium liquide à très haute pression.

CHAPITRE 3

THÉORIE CLASSIQUE DE NUCLÉATION

La nucléation homogène est le processus par lequel un nouvel état de la matière se développe à partir d'une ancienne phase sans agent externe pour la favoriser. Par agent externe, nous voulons dire tout composé autre que celui à l'étude comme par exemple un substrat des impuretés ou un composé chimique agissant comme catalyseur. Si les conditions le permettent, il en résulte une transition de phase pour le matériau (passage d'un état métastable à stable).

Prenons l'exemple suivant : la croissance d'un germe cristallin à l'intérieur du liquide représente un événement de nucléation. Si le cristallite se trouve dans un liquide aux conditions de température et de densité inférieures au point de congélation (état liquide métastable), le cristallite possède une probabilité non-nulle de croître pour finalement cristalliser tout le système afin de minimiser son énergie libre. Dans le liquide surfondu, les germes cristallins ont une chance de survivre c'est-à-dire d'atteindre une taille macroscopique qui est proportionnelle à leur ratio volume/surface. Selon la TCN, il existe une taille critique au-dessus de laquelle tout cristallite croît et engendre la cristallisation du matériau. Par contre en dessous de cette taille critique, le germe cristallin fond et retourne à l'état liquide. Ainsi, ces cristallites ont un temps de vie très court.

Le processus de cristallisation d'un liquide est divisé en quatre régimes (figure 3.1). La phase d'incubation représente le début de la nucléation dans lequel un temps de délai existe avant qu'il y ait suffisamment de cristallites sur-critiques pour qu'ils soient détectables expérimentalement. Ensuite, le système entre dans l'état stationnaire avec plusieurs cristallites possédant une taille supérieure à la taille critique et qui provoqueront la cristallisation. La pente de la courbe à l'état stationnaire donne le taux de nucléation. C'est à ce stade qu'on assiste à la cristallisation rapide de tout le système au bout duquel il parvient à un état saturé de nano-cristaux. Par la suite, les cristallites ayant atteints des tailles macroscopiques se réarrangent et échangent des particules entre eux pour rendre la structure du matériau homogène.

Remarquons que tous les cristallites proviennent de la croissance d'agrégats cristallins par absorption et évaporation d'atomes individuels. L'attachement et

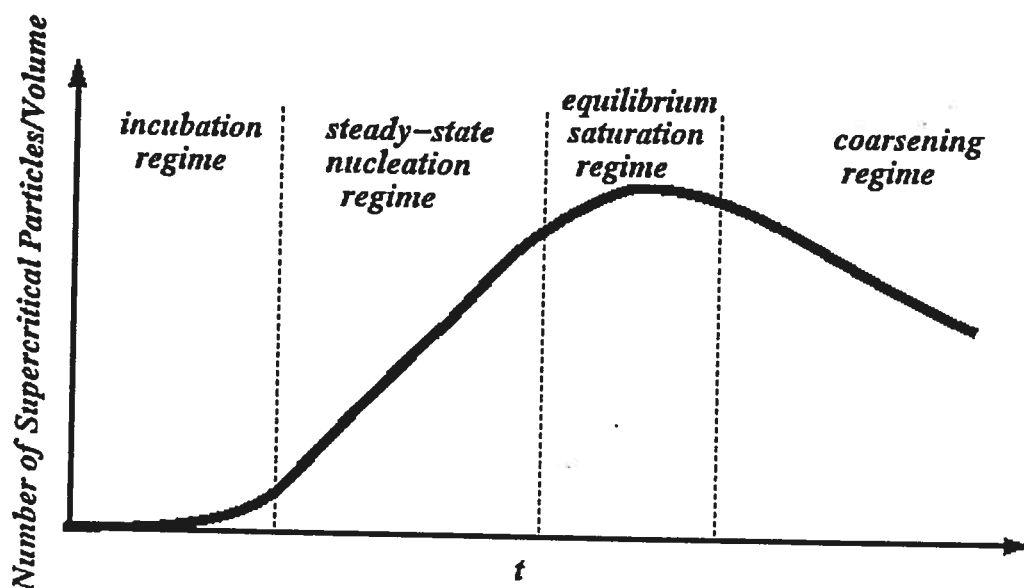


FIG. 3.1: Phases du processus de nucléation. Illustration de la densité de cristallites sur-critiques en fonction du temps (tirée d'une page web [72]).

l'évaporation des particules dépendent intimement de la surface du nano-cristal. Bien entendu, un cristallite possédant une taille sur-critique peut perdre quelques atomes dû aux fluctuations et tomber à une taille sous-critique qui mènerait à sa disparition. Le cas contraire est également envisageable. De plus, même au-dessus du point de transition le cristallite peut atteindre une taille importante par fluctuations cependant, il doit au bout du compte revenir à l'état liquide où l'énergie libre des particules est minimisée.

La théorie de la nucléation homogène comprend plusieurs parties plutôt distinctes et celles-ci ont généralement été développées à des périodes différentes. La nucléation est un objet d'intérêt pour plusieurs domaines de la physique et c'est vraisemblablement pour cette raison que les contributions pertinentes au sujet sont dispersées à travers un ensemble de publications. Les développements importants tendent à être publiés indépendamment plusieurs fois avant de faire partie de la théorie classique. Un exemple typique provient de la dérivation de la distribution de la taille des cristallites à l'équilibre (section 3.3). La suite de ce chapitre présente un bref historique de la TCN suivi du développement formel de l'approche thermodynamique et cinétique.

3.1 Historique

La théorie de la nucléation a débuté avec le développement de l'équation de Thomson-Helmholtz (1870 et 1886) qui donne l'effet d'une surface sphérique sur la pression de vapeur pour les gouttelettes liquides dans un environnement sur-saturé :

$$\ln \left(\frac{p}{p_\infty} \right) = \frac{2\sigma v_B}{r k_B T} \quad (3.1)$$

où p/p_∞ est le ratio de la pression d'une surface courbée par rapport à une surface plane, σ est la tension de surface, v_B le volume moléculaire du liquide, r le rayon de courbure et $k_B T$ la constante de Boltzmann fois la température. Selon cette formule, les gouttelettes de taille sous-critique tendent à s'évaporer car l'évaporation est plus rapide que l'agrégation dû à la pression exercée sur la gouttelette. Comme mentionné auparavant, il est toutefois possible que ces gouttelettes augmentent en taille grâce aux fluctuations.

Gibbs (1878) a d'abord calculé le travail réversible exigé pour former un germe de taille critique à partir de la vapeur sur-saturée :

$$W^* = \frac{\sigma A^*}{3} \quad (3.2)$$

dans lequel A^* est l'aire de surface de l'agréat critique. Il fut d'ailleurs le premier à mentionner que l'énergie pouvait servir de mesure à la stabilité de la vapeur sur-saturée.

Volmer et Weber (1926) ont montré, selon la théorie des fluctuations, que la probabilité d'avoir un germe de taille critique était proportionnelle à $\exp(-W^*/k_B T)$ et donc, de conclure que le taux nucléation était, lui, proportionnel à $\exp(-\sigma A^*/3k_B T)$. Ce terme exponentiel qui domine la théorie de la nucléation homogène est toujours présent puisque les dernières corrections à la théorie concerne principalement les coefficients pré-exponentiels.

Il a fallu attendre jusqu'en 1927 pour que Farkas (travaillant à partir d'une idée de Szilard) donne une approche quantitative du taux de nucléation dans l'état stationnaire. Caractérisant une gouttelette par le nombre de molécule n , il suit la variation de n dans le temps pour une gouttelette donnée. n change par ± 1 de façon stochastique dû à l'agrégation et l'évaporation aléatoire de molécules individuelles.

Le développement d'une gouttelette est vu comme une marche aléatoire dans un champ de force à travers les différentes gammes de tailles. Le potentiel pour cette force est l'énergie libre d'Helmholtz F pour un système à volume constant tandis qu'à pression constante, on utilise le potentiel de Gibbs G pour convertir des molécules individuelles à l'agrégat. Nous utiliserons l'énergie libre de Gibbs pour le développement des équations de la TCN qui suivent en partie parce qu'il est commun de faire des expériences en laboratoire à pression constante et aussi parce que la majorité des livres scientifiques traite le sujet de cette façon. Ainsi, la concentration à l'équilibre d'un n -mère suit la distribution de Boltzmann :

$$c_0(n) = c(1) \cdot \exp(-\Delta G_n/k_B T) \quad (3.3)$$

dans lequel $c(1)$ est la concentration d'un monomère dans la vapeur. La plus faible valeur de $c_0(n)$ apparaît au maximum de ΔG_n à $n = n^*$ ce qui constitue la barrière d'énergie libre à la nucléation (figure 3.2). Il est maintenant bien établi qu'un agrégat pris dans un puits de potentiel comme celui à la gauche de n^* peut atteindre le sommet de la barrière pendant sa marche aléatoire bien que la probabilité soit généralement très petite.

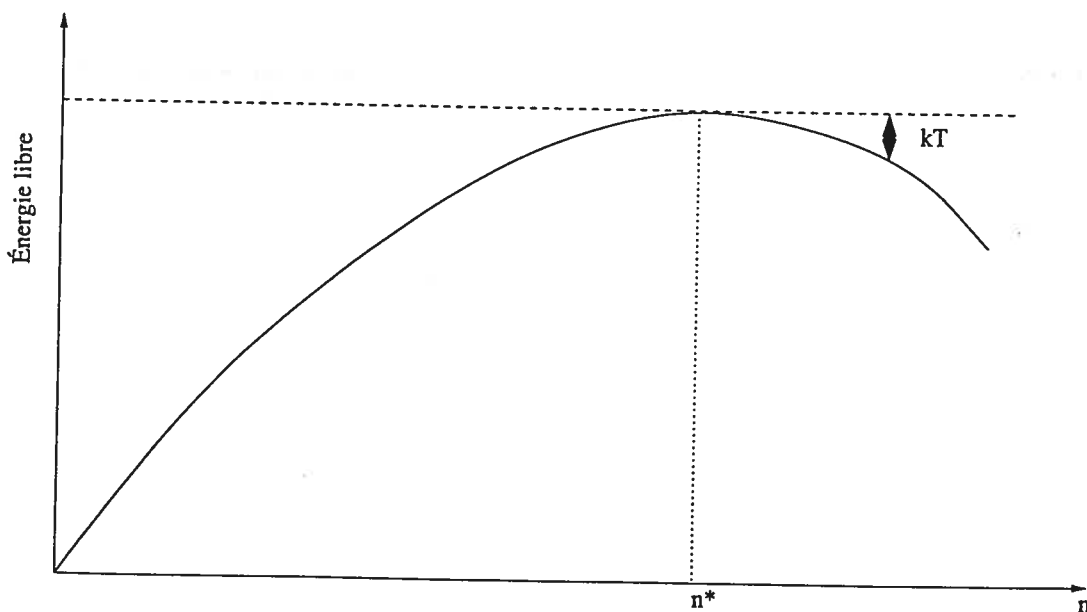


FIG. 3.2: Énergie libre en fonction de la taille des cristallites. La taille critique n^* survient au maximum de la courbe d'énergie libre. Sauf quelques fluctuations statistiques, les cristallites de taille sur-critiques croissent jusqu'à atteindre une taille macroscopique en diminuant leur énergie libre.

Après le travail de Farkas, un grand nombre d'articles sont apparus discutant l'approche cinétique dont ceux de Becker et Döring (1935), Volmer (1929, 1939), Zeldovich (1942) et Frenkel (1946) sont parmi les plus importants [73]. Il faut noter, toutefois, que ces travaux n'ont contribué à rien de fondamentalement nouveau à la formulation de Farkas. Sans améliorer les résultats de Farkas, le traitement mathématique de Zeldovich, qui était particulièrement intéressé au problème de cavitation dans les liquides, est néanmoins beaucoup plus élégant c'est pourquoi nous suivrons sa formulation pour l'approche cinétique (section 3.3).

En somme, deux approches distinctes mènent aux mêmes équations de la TCN : le traitement thermodynamique et le traitement cinétique. Mentionnons que cette théorie se prête autant à la transition de phase liquide/gaz que solide/liquide.

3.2 Approche thermodynamique

L'approche thermodynamique de la TCN est fondée sur l'équation caractérisant l'énergie libre de Gibbs d'un cristallite c'est-à-dire l'énergie absorbée ou émise par le système lors de la conversion de particules liquide à solide ou vice versa.

Pour un cristallite de forme sphérique, l'énergie libre est donnée par [73] :

$$\begin{aligned}\Delta G(n) &= -|\Delta\mu| \cdot n + \gamma(36\pi/\rho_s^2)^{1/3} \cdot n^{2/3} \\ \Delta G(R) &= -\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s |\Delta\mu| + 4\pi R^2 \gamma\end{aligned}\quad (3.4)$$

où R est le rayon d'un cristallite contenant n atomes, ρ_s la densité de la phase solide, γ la tension de surface et $\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$ la différence de potentiel chimique entre les deux phases (indice s pour solide et l , liquide).

Le premier terme de l'équation fait référence au volume du matériau et demeure toujours négatif en dessous du point de congélation car la phase solide est plus stable que celle du liquide (le système gagne à changer de phase). Par contre, lors d'une transition de phase il se crée une interface à la frontière des deux phases qui freine la progression des liens structurés en laissant certains liens pendants et d'autres en surplus à la surface du cristallite. Ce deuxième terme est donc un terme de surface et reste positif. On voit clairement qu'il y a une compétition entre le fait de changer les particules vers la phase plus stable et la création d'une interface entre ces deux phases (figure 3.3).

On trouve la taille critique au point maximal ($\frac{\partial \Delta G}{\partial R} = 0$) de l'énergie libre de Gibbs qui est donnée par :

$$R^* = \frac{2\gamma}{\rho_s |\Delta\mu|} \quad (3.5)$$

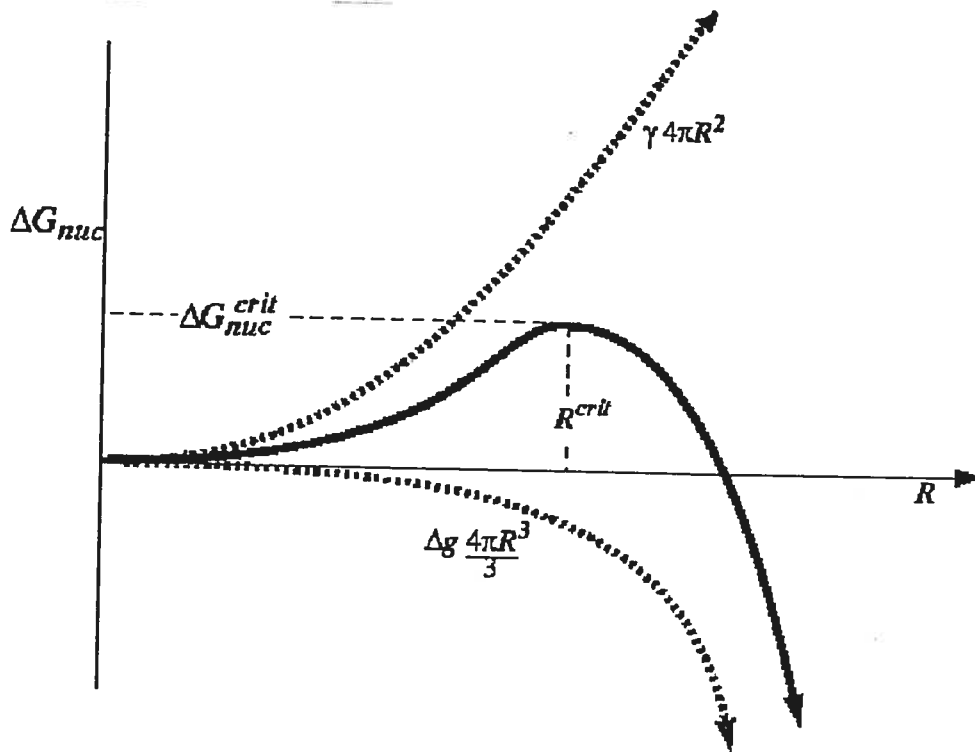


FIG. 3.3: Énergie libre de Gibbs en fonction du rayon des cristallites [72]. On remarque que le terme de surface s'impose pour les nano-cristaux de petit rayon et reste positif alors que le terme de volume est important pour les cristallites de forte taille et demeure négatif.

Donc, un cristallite de taille inférieure à R^* tend à s'évaporer pour minimiser son énergie libre alors qu'un cristallite supérieur à R^* tend à croître. Il est toutefois possible qu'un cristallite ayant une taille inférieure à la taille critique atteigne le sommet de la barrière d'énergie durant sa marche aléatoire quoique cette probabilité est généralement très petite. Le phénomène inverse s'applique aussi pour les cristallites ayant une taille supérieure à la taille critique.

Avec les équations précédentes, on obtient une hauteur de la barrière d'énergie égale à :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_s |\Delta\mu|)^2} \quad (3.6)$$

Grâce à la théorie des fluctuations, Volmer et Weber ont démontré que la pro-

babilité d'avoir un cristallite de taille critique dans le système dépend de façon exponentielle de l'énergie libre ΔG^* nécessaire pour former un tel cristallite :

$$P^* = \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (3.7)$$

Le taux de nucléation c'est-à-dire le nombre de cristallites de taille critique ou supérieure qui se développe par unité de volume et de temps est donné par le produit de la probabilité P^* de voir un cristallite de taille critique et d'un pré-facteur cinétique κ :

$$J = \kappa \cdot \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (3.8)$$

$$J = \kappa \cdot \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3}{3k_B T(\rho_s|\Delta\mu|)^2}\right) \quad (3.9)$$

Bien que plusieurs chercheurs se soient penchés sur la question, une théorie rigoureuse du pré-facteur cinétique est toujours inexistante. La TCN ne peut prédire un taux absolu de nucléation. Par contre, l'approche cinétique développé par Zeldovich donne une solution approximée plutôt élégante (voir section 3.3).

Néanmoins, on voit que le taux de nucléation dépend intimement de la température, de la tension de surface et de la différence des potentiels chimiques entre les 2 phases. Cependant, le problème majeur lorsqu'on travaille avec ces équations est qu'on connaît mal (ou très peu) la tension de surface des cristallites. On sait qu'elle doit dépendre de la température et de la courbure du cristallite mais puisqu'ils ont rarement une forme sphérique dans un matériau (covalent) complexe la tension de surface demeure difficile à évaluer.

On peut toutefois réécrire la différence de potentiel chimique entre les 2 phases en fonction du degré de surfusion et de la chaleur latente. En utilisant le premier terme d'un développement en série de Taylor du potentiel chimique (voir annexe I, page 95), on obtient autour de T_m :

$$\Delta\mu \simeq \frac{L \Delta T}{T_m} \quad (3.10)$$

dans lequel $L = \frac{T(S_l - S_s)}{N}$ est la chaleur latente par atome, T_m la température de fusion et $\Delta T = T - T_m$ le degré de surfusion.

La dépendance de la taille critique devient :

$$R^* \propto \frac{\gamma}{\Delta T} \quad (3.11)$$

et la barrière de nucléation :

$$\Delta G^* \propto \frac{\gamma^3}{\Delta T^2} \quad (3.12)$$

On s'attend bien sûr à ce que le processus de nucléation soit favorisé lorsque le degré de surfusion est élevé. On voit maintenant par les 2 dernières équations que la barrière d'énergie et le rayon critique diminue lorsque le degré de surfusion augmente.

3.3 Approche cinétique

L'approche cinétique de la TCN donne une théorie quantitative du taux de nucléation à l'état stationnaire. On considère qu'un cristallite est caractérisé par son nombre de particules n et l'on suit la variation de n dans le temps pour un cristallite. Dû au caractère stochastique de l'absorption et de l'évaporation d'une seule particule, n change de façon aléatoire. On peut donc voir l'évolution d'un cristallite comme une marche aléatoire dans un champs de force (issu du potentiel de Gibbs) à travers les différentes tailles qu'il atteint.

Étant donné que la concentration d'un n -mère suit la distribution de Boltzmann à l'équilibre (voir figure 3.4) :

$$c_0(n) = c(1) \exp(-\Delta G_n/k_B T) \quad (3.13)$$

Suivons le développement pris par Zeldovich afin de calculer le taux de nucléation [73]. Considérons d'abord une boîte contenant un liquide en surfusion maintenu à température constante. Si $c(n, t)$ est la concentration de cristallites de taille n à un moment donné :

$$\frac{\partial c(n, t)}{\partial t} = -c(n, t)[\beta A(n) + \alpha(n)A(n)] + c(n-1, t)\beta A(n-1) + c(n+1, t)\alpha(n+1)A(n+1) \quad (3.14)$$

où le côté droit de l'équation décrit le nombre net de cristaux qui parte et qui arrive à la taille n par unité de volume et de temps. β est la fréquence d'agrégation d'un

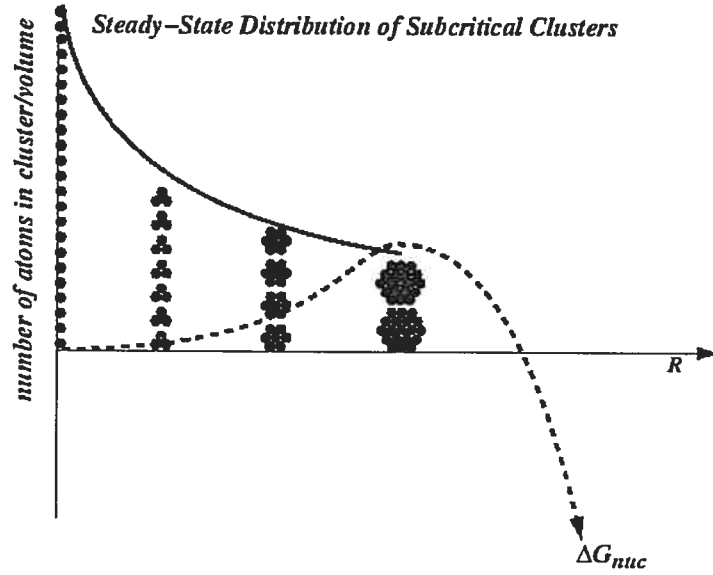


FIG. 3.4: Concentration des cristallites sous-critiques dans l'état stationnaire ^[72]. Le nombre de cristallites d'une certaine taille dépend de la distribution de Boltzmann $\exp(-\Delta G(n^*)/k_B T)$.

monomère sur une surface plane, $\alpha(n)$ la fréquence d'évaporation d'un cristallite de taille n et $A(n)$ l'aire de sa surface.

L'équation du bilan détaillé stipule qu'à l'équilibre il y a autant de cristallites qui vont de n à $n+1$ que l'inverse par unité de temps :

$$c_0(n)\beta A(n) = c_0(n+1)\alpha(n+1)A(n+1) \quad (3.15)$$

En isolant la fréquence d'évaporation α de l'équation précédente, on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \beta A(n)c_0(n) \left\{ \frac{c(n+1)}{c_0(n+1)} - \frac{c(n)}{c_0(n)} \right\} - \beta A(n-1)c_0(n-1) \left\{ \frac{c(n)}{c_0(n)} - \frac{c(n-1)}{c_0(n-1)} \right\} \quad (3.16)$$

Cette équation aux différences finies, car n est une variable discrète, peut être approximée par une équation différentielle nommée l'équation de Zeldovich :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \beta A(n)c_0 \frac{\partial c/c_0}{\partial n} \right\} \quad (3.17)$$

On peut rapidement résoudre l'équation à l'état stationnaire quand le degré de sur-saturation est maintenu et où les cristaux atteignant une taille macroscopique sont constamment enlevés et remplacés par un nombre égal de monomères. À l'état

stationnaire $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, ainsi :

$$\beta A(n) c_0 \frac{\partial c_s / c_0}{\partial n} = -J_s = \text{constant} \quad (3.18)$$

où c_s est la concentration et J_s le taux de nucléation dans l'état stationnaire. Le taux de nucléation est le nombre net de cristallites qui augmentent de n à $n+1$ par unité de volume et de temps, indépendamment de n . Une autre définition du taux de nucléation qui revient à la première est le nombre de cristallites de taille critique formé par unité de volume et de temps.

À noter que l'équation de Zeldovich (3.17) est similaire à l'équation de continuité $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$ sauf que la divergence sur le vecteur d'espace \vec{x} est remplacé par la dérivée sur le scalaire n . Le taux de nucléation peut être interprété comme une densité de courant.

Avant d'intégrer l'équation 3.18, on peut la simplifier en passant aux différences finies :

$$\sum_{n=1}^k \frac{J_s}{\beta A(n) c_0(n)} = \sum_{n=1}^k \frac{c_s(n)}{c_0(n)} - \frac{c_s(n+1)}{c_0(n+1)} \quad (3.19)$$

On utilise d'ailleurs les conditions frontières c'est-à-dire que les concentrations de monomères en état stationnaire et à l'équilibre sont tellement grandes qu'elles sont presque identiques. De plus, la concentration de cristaux macroscopiques est infinie à l'équilibre alors qu'elle demeure finie à l'état stationnaire :

$$\begin{aligned} c_s / c_0 &= 1, & n &= 1, \\ c_s / c_0 &\rightarrow 0, & n &\rightarrow \infty, \end{aligned}$$

Ainsi, l'équation aux différences finies (3.18) devient :

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^k \frac{J_s}{\beta A(n) c_0(n)} = 1 \quad (3.20)$$

Maintenant, il reste à intégrer cette équation simplifiée :

$$J_s = 1 / \int_1^{\infty} \frac{dn}{\beta A(n) c_0(n)} \quad (3.21)$$

On remarque que $c_0(n)$ (voir équation 3.13) possède un minimum étroit à $n = n^*$ où ΔG a un maximum et donc, $1/c_0(n)$ possède un maximum pointu. On peut donc

approximer que la valeur principale de l'intégration va provenir de la région autour de n^* . Donc, on fait l'approximation que $A(n) \simeq A^*$ puisqu'en 3-D, $A(n) \propto n^{2/3}$ pour des nano-cristaux sphériques. $c_0(n)$ est exprimé autour de la région critique par une série de Taylor de l'énergie ΔG autour de n^* :

$$c_0(n) = c(1) \exp \left(\frac{-\Delta G_n^*}{k_B T} - \frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \right)_{n^*} (n - n^*)^2 \right) \quad (3.22)$$

Pour les même raisons que précédemment, on peut changer la borne inférieure d'intégration de 1 à $-\infty$ sans ajouter d'erreur significative. On retrouve donc une forme familière à intégrer qui donne la solution suivante :

$$J_s = Z \beta A(n^*) c_0(n^*) \quad (3.23)$$

où

$$Z = \left[\frac{1}{2\pi k_B T} \left| \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \right|_{n^*} \right]^{1/2} \quad (3.24)$$

Finalement, le taux de nucléation à l'état stationnaire est égal au produit de la concentration des cristallites critiques $c_0(n^*)$ à l'équilibre, au taux d'agrégation des atomes à la surface d'un cristallite critique $\beta A(n^*)$ et d'un facteur hors-équilibre Z qui tient compte du fait qu'un cristallite super-critique peut quand même se résorber et que la concentration de cristallites critiques dans l'état stationnaire est différente de celle à l'équilibre.

CHAPITRE 4

NUCLÉATION DU SILICIUM

Même avec le développement actuel des méthodes expérimentales, particulièrement en microscopie, il s'avère très difficile d'observer des phénomènes dynamiques à l'échelle atomique. Suivre en temps réel le passage de l'état liquide à solide d'un matériau n'est pas une simple tâche à réaliser en laboratoire à cause de la mince probabilité de tomber sur les nano-cristaux stable de taille sur-critique qui engendreront la cristallisation et parce qu'une fois que la cristallisation est amorcée, elle se déroule promptement. La cristallisation du silicium à partir de sa phase liquide à environ 1250 K dure près de 150 nano-secondes pour une couche mince de 300 nm d'épaisseur de Si sur un substrat de SiO_2 . En effet, Stiffier et collègues [3] ont mesuré une décroissance rapide et simultanée de la conductance et réflectance lorsque le liquide métallique se transformait en solide semiconducteur. Depuis quelques années, les recherches expérimentales se concentrent sur la nucléation de particules colloïdales et de protéines globulaires plus volumineuses et plus lentes à se déplacer ce qui permet de les suivre relativement bien au microscope atomique [16]. Ces systèmes qui ressemblent beaucoup aux modèles théoriques de sphères dures et molles cristallisent en structure compacte ainsi les équations de la TCN fonctionnent agréablement bien comme le confirme les simulations numériques [14, 15, 17].

Le chapitre présent montre d'abord l'évolution des recherches numériques sur la nucléation et la cristallisation. Puis, nous expliquons notre choix pour les critères de reconnaissance des structures cristallines qui servent à identifier les atomes faisant partis de l'état solide dans le liquide surfondu. On présente ensuite nos résultats pour six des neuf simulations de dynamique moléculaire où le liquide à 1250 K cristallise en moins de 10 nano-secondes dans l'ensemble canonique. Finalement, l'analyse de nos résultats concerne la caractérisation des cristallites dans le liquide métastable. Nous avons étudié de près la stabilité des nano-cristaux qui engendrent la cristallisation du système puis, les temps de vie ainsi que l'énergie libre des cristallites de taille sous-critique dans le liquide surfondu.

4.1 Recherches antérieures

Les recherches en simulation numérique pour décrire le processus atomique de la nucléation et de la cristallisation ont débuté sur des modèles de sphères molles et dures ainsi que de type Lennard-Jones (LJ). Plusieurs travaux [4,74,75] se sont concentrés sur la structure des noyaux cristallins lors de la nucléation. Ces recherches ont montré que même si la phase stable des modèles LJ est CFC, les cristallites près de la taille critique possède une structure mixte CFC/CC en proportion de 60% contre 40% environ [4,5]. En étudiant la probabilité de dissolution et de croissance des cristallites en fonction de leur taille, Baez et Clancy [5] ont estimé la taille critique à 170 atomes dans le modèle LJ. Ensuite, une étude extensive des propriétés thermodynamiques et cinétiques de la nucléation homogène sur des trajectoires dans l'ensemble isotherme-isobare est parvenue à déterminer le taux de nucléation dans l'état stationnaire grâce aux calculs de la barrière de nucléation et du pré-facteur cinétique [6]. Toutefois, les valeurs de ces quantités varient beaucoup entre les prédictions numériques et expérimentales.

Contrairement aux modèles L-J qui cristallisent en structure compacte, les matériaux covalents ont une structure plus complexe dont l'orientation des liens et la coordination sont bien différentes entre les phases solide et liquide. Ainsi, la distinction entre les particules de chaque état est plus évidente. Il fallu cependant attendre le développement de potentiels semi-empiriques aux semiconducteurs, principalement le silicium, pour débiter les recherches sur la cristallisation des matériaux covalents. Une première et importante étude de 1987 à propos du diagramme de phase du silicium par Broughton et Li [9] a démontré que le potentiel SW [27] offre de très bonnes propriétés au point triple pour les phases cristalline et liquide. En simulant dans l'ensemble NPT avec 512 atomes, ils n'ont pas observé de transition de phase du liquide surfondu au cristal mais plutôt une extension vitreuse de la phase liquide qui est différente de l'amorphe. Grâce à un calcul détaillé du potentiel chimique en fonction de la température pour les deux phases, Broughton et Li ont évalué la température de fusion du potentiel SW à 1691 ± 20 K ce qui donne un excellent accord avec la valeur expérimentale de 1683 K [33].

En étudiant la croissance épitaxiale cristalline par simulation de dynamique moléculaire, Landman et collègues [7,8](1988) ont observé une vitesse de croissance

entre 9 et 18 m/s selon les directions (100) et (111) en simulant un bloc de silicium solide et liquide séparés par une interface avec 1008 atomes SW à pression nulle. Plus la croissance est lente, plus ils obtiennent un cristal parfait. Ils mentionnent d'ailleurs que la cristallisation ne débute qu'une fois que la température à l'interface atteint environ 150 K en dessous de la température de fusion. Des expériences en laboratoire [76-78] où la solidification suit la fusion du silicium ont conclu qu'une vitesse de croissance de 15 m/s nécessite un sur-refroidissement de plus de 250 K. Pour une vitesse supérieure à 15 m/s, la croissance Si(001) donne un amorphe.

Douze ans plus tard, des simulations numériques concernant la croissance épitaxiale du Si(100) à partir de l'amorphe cette fois furent réalisées. Modélisant à l'aide du potentiel de Tersoff avec 1024 atomes à la densité du cristal, Motooka et collaborateurs [79] montrèrent que les mécanismes de croissance sont différents à bas et haut degré de surfusion. À 57% de la température de fusion du potentiel de Tersoff, la croissance se fait en couches bi-dimensionnelles successives tandis qu'à 79%, des facettes {111} sont produites et les atomes diffusent jusqu'à ce qu'ils s'attachent aux "crevasses" de ces plans. Ce dernier mécanisme donne une énergie d'activation inférieure à celle de la croissance couche par couche.

Néanmoins, les modèles pour les semiconducteurs comme celui de SW ne montrent pas de cristallisation à partir du liquide surfondu pour de "longs" temps de simulation. Tel que cité dans l'article d'Uttormark *et al.* [13], Grabow n'a pu observer la nucléation avec un système de 5000 atomes SW pendant plus de 1 ns. En 1993, Uttormark et collègues ont donc étudié la croissance et la dissolution de nano-cristaux sphériques de 400 à 800 atomes de taille en les incorporant "à la main" dans un liquide contenant moins de 7200 atomes. Ils ont estimé la taille critique pour des températures à 60% et 85% de la température de fusion à 140 et 1400 atomes respectivement. À l'aide de leurs critères de reconnaissance des atomes cristallins et liquides (voir section 4.2), ils ont remarqué que peu d'atomes à l'intérieur d'un cristallite sphérique de taille inférieure à 100 particules possèdent sans ambiguïté les caractéristiques d'un cristal. La plupart des atomes ont au moins un lien tétraédrique insatisfait, ceci implique qu'ils font partis de l'interface. Uttormark, Thompson et Clancy remettent donc en question la validité de la dépendance en $n^{2/3}$ du terme de surface pour les cristallites de faible taille (voir éq. 3.4, page 54). En fait, lorsqu'ils utilisent leurs critères solide/liquide ils observent plutôt une dépendance en $n^{3/4}$.

Bording et Taftø^[12] ont aussi étudié l'évolution des cristallites, mais cette fois inclus dans un amorphe. Ils ont utilisé une version modifiée du potentiel de Tersoff pour modéliser le germanium avec 4096 atomes dans l'ensemble NPT. À environ 60% de la température de fusion, ils estiment le rayon critique à 2 nm ce qui équivaut à environ 1500 atomes. D'ailleurs, le profil de l'énergie potentielle montre clairement que l'interface de la région cristalline et liquide possède une valeur supérieure à l'énergie des deux phases stables. Pour calculer l'entropie, ils ont cependant recours à une équation simple mais théoriquement non-valable qui contient le facteur de structure. Sans la valeur de l'énergie libre, il est difficile de comparer les résultats avec la théorie classique de nucléation. En pratique, il s'avère que l'entropie est difficile à évaluer avec des méthodes de calcul abordable puisqu'un très grand nombre d'états doivent être sondés.

Dernièrement (2002), Matsumoto *et al.* ^[2] sont parvenus à cristalliser l'eau ce qui représentait un exploit de taille en terme de temps de calcul. La cristallisation de l'eau ne s'est manifestée qu'après 300 ns pour une des 6 trajectoires ce qui demande des temps de simulation de plusieurs mois considérant que le pas d'intégration en MD est de l'ordre de la femto-seconde (10^{-15} s). Le système utilisé contenait 512 molécules générant des trajectoires de DM dans l'ensemble canonique à 230 K avec une densité intermédiaire à celle de l'eau et de la glace. Lors des transitions de phase, il est plus naturel d'effectuer des simulations à pression constante plutôt qu'à volume constant car un changement important de densité s'ensuit. Toutefois, Matsumoto et ses collègues mentionnent qu'ils n'ont pu observer la cristallisation dans ces conditions sauf pour de petits systèmes de 64 atomes. Lors de la fusion, la glace et le silicium cristallin voient leur densité chuter d'environ 10% puisqu'ils ont tous deux une structure cristalline tétraédrique. La glace possède une structure wurtzite tandis que le silicium cristallin est de type diamant (voir figure 1.1, page 9).

En travaillant sur le silicium amorphe à partir d'une version modifiée du potentiel SW ^[38], Nakhmanson et Mousseau ^[39] (2002) se sont aperçus que celui-ci cristallisait sur des temps accessibles par la MD. Pour étudier la cristallisation du système mSW, ils ont employé un refroidissement rapide du liquide jusqu'à ce qu'il cristallise en dessous de la température de fusion. Cette méthode s'apparente au refroidissement que subit un liquide après être exposé à une impulsion laser lors de la re-cristallisation

d'un matériau. Leur système contenait 1000 atomes dans l'ensemble canonique à la densité du cristal c'est-à-dire, 2.32 g/cm^3 . Grâce à une analyse topologique de reconnaissance des régions cristallines dans le liquide surfondu, ils peuvent suivre l'évolution des cristallites : de la nucléation à la cristallisation totale du système.

4.2 Structures cristallines élémentaires

Avant d'étudier la nucléation et la cristallisation du silicium, nous devons posséder des critères de reconnaissance pour déterminer les régions cristallines du liquide. Nous avons vu qu'à pression nulle le silicium liquide possède peu de structure au-delà des premiers voisins et que leur coordination (nombre de premiers voisins) réside autour de six atomes (voir section 2.2, page 31). Il s'ensuit que les premiers voisins d'un atome liquide sont plus éloignés que pour un atome cristallin qui ne s'accommode que de quatre plus proches voisins faisant des angles de 109.47° entre eux.

Puisque la démarcation entre les particules faisant parti de l'état solide par rapport à ceux de l'état liquide n'est pas nette lors d'une transition de phase, il existe une certaine liberté dans le choix des paramètres d'ordre. Dans le passé, des analyses fondées sur les noyaux cristallins de base ^[5,75] et d'autres sur l'arrangement géométrique comme la symétrie icosaédrique ^[80] ont été utilisées pour des systèmes LJ. Pour le silicium SW, les chercheurs ont utilisé librement un agencement de critères conjuguant l'énergie potentielle d'un atome, la coordination et la distribution des angles ^[10,13,81]. En raison de la nature covalente des liens du silicium, une analyse basée sur la recherche de blocs cristallins élémentaires est préférable pour suivre localement la nucléation de cristallites. De plus, cette analyse permet de trouver des régions cristallines compactes à l'intérieur du liquide alors qu'une analyse basée sur l'énergie et les angles des liaisons reconnaît des cristallites de faible taille aux allures filamenteuses. Le silicium cristallin et amorphe possèdent une structure tétraédrique, il est donc nécessaire d'identifier des blocs cristallins élémentaires qui contiennent plus que les premiers voisins. Une analyse topologique permet de définir la forme des blocs cristallins élémentaires de façon suffisamment rigide pour ne les rencontrer que dans le cristal tout en étant assez flexible pour les reconnaître dans les cristallites naissants aux structures imparfaites.

Le code d'analyse topologique des structures cristallines reconnaît d'abord les

boucles de six atomes puisque les blocs élémentaires diamant et wurtzite en sont constitués (figure 4.1). Les atomes formant la boucle doivent être voisins à l'intérieur de 2.75 \AA de distance, mais ils n'ont aucune restriction quant à l'orientation de leurs liaisons. Ensuite, dans le cas du bloc élémentaire diamant, le code cherche un voisin à chaque deux atomes consécutifs de la boucle de six pour un total de trois nouveaux voisins. Ces nouveaux voisins doivent avoir un atome voisin commun qui ne fait pas déjà parti du bloc. Ce bloc de 10 atomes correspond à la structure topologique élémentaire diamant. Par contre, dans le cas du bloc élémentaire wurtzite, chacun des trois nouveaux voisins doivent être connectés à l'autre par l'intermédiaire d'un atome voisin différent et qui ne fait également pas déjà parti du bloc.

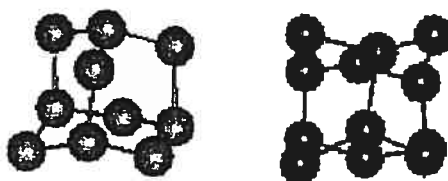


FIG. 4.1: Blocs cristallins élémentaires : diamant (gauche) et wurtzite (droite).

Ainsi, les deux plus petites structures cristallines du silicium sont des structures tri-dimensionnelles en boucle qui peuvent être utilisées comme bloc élémentaire des structures diamant et wurtzite (figure 4.1). Le bloc élémentaire diamant est défini par une structure en forme de cage contenant 10 atomes interconnectés en quatre boucles de six atomes. Quant à lui, le bloc élémentaire wurtzite (hexagonale simple) est composé de 12 atomes formées en deux boucles de six atomes, une par-dessus l'autre. Ces deux boucles sont reliées par trois liens.

Bien que la structure cristalline de base est diamant, la structure wurtzite peut être rencontrée dans les cristaux de silicium. La phase stable wurtzite du silicium a été observé en laboratoire en appliquant une pression supérieure à 16 GPa au cristal [63,64,71], en présence de tension de cisaillement à l'intersection de deux plans [82], par ablation laser à basse pression [83] et comme reste d'une réaction de nitrure de silicium Si_3N_4 [84]. Lorsqu'on les regarde de près, ces deux structures diamant et wurtzite se ressemblent beaucoup. En fait, les premiers et seconds voisins demeurent identiques ce n'est qu'au troisième voisin qu'ils commencent à différer (voir tableau 4.1). Puisque le potentiel SW possède un rayon de coupure à 3.77 \AA , il ne peut distinguer les deux structures à 0 K. Par contre, dû aux vibrations thermiques, il arrive

que les deuxièmes et même troisièmes voisins puissent être ressenties dans l'environnement d'un atome. Il faudrait calculer l'entropie pour déterminer la stabilité de chacune des deux structures.

TAB. 4.1: Distance des voisins les plus près dans un cristal de silicium à 0 K.

Plus proche voisin	Distance (Å)	
	Diamant	Wurtzite
1 ^{er}	2.35	2.35
2 ^e	3.84	3.84
3 ^e	4.50	3.91

Par ailleurs, afin de comparer nos analyses topologiques nous avons également appliqué les critères d'Uttormark *et al.* [13] pour identifier les régions cristallines en liquide surfondu. Voici ces trois critères pour la reconnaissance de structures cristallines dans le potentiel SW standard :

1. Critère à 3-corps :

L'énergie à 3-corps U_3 doit être inférieure à 0.4336 eV (voir équation 1.2 , page 11).

2. Critère de Grabow :

L'atome possède 4 premiers voisins dont au moins 3 de ceux-ci ont 4 plus proches voisins.

3. Critère angulaire :

$$\sum_{i=1}^6 (\cos \Theta_{ijk} + 1/3)^2 < 0.4$$

Ces critères s'avèrent peu fiables pour définir correctement les nano-cristaux dans le liquide. Comme Uttormark, Thompson et Clancy le mentionnent, leur second critère est trop restrictif car il n'inclut aucun atome de l'interface solide/liquide. Cet aspect très conservateur des critères permet d'identifier beaucoup de régions cristallines contenant moins de quatre atomes ce qui n'est pas réaliste. De plus, plusieurs de ces cristallites pourraient être connecté entre eux si les critères étaient autrement définis. Même en enlevant les cristallites de moins de 10 atomes, nous constatons que beaucoup d'entre eux possèdent une forme très ouverte semblable

à un polymère sous torsion. Ceci va à l'encontre des prédictions de la TCN qui suppose que les nano-cristaux vont favoriser des formes compactes pour minimiser leur tension de surface.

En comparant les critères topologiques des blocs élémentaires avec ceux d'Uttor-mark et collègues, nous nous apercevons que ces derniers identifient entre 25% et 30% plus d'atomes cristallins. Par contre, les deux types d'analyse étaient en très bon accord lorsqu'il s'agit de cristallites aux environs de la taille critique. Mentionnons également que la proportion d'atomes appartenant aux deux types de blocs élémentaires n'est que de 5% pour le liquide et de 25% pour un amorphe de bonne qualité. Ainsi, le nombre de blocs élémentaires ou la quantité d'atomes appartenant à ces blocs représentent un excellent choix de paramètre d'ordre pour étudier la cristallisation. En général, un nombre de blocs élémentaires équivalent au tiers du nombre total d'atomes dans le système implique que la phase cristalline est atteinte puisque plus de 90% des atomes appartiennent à ces blocs. À noter qu'un cristal diamant parfait contient autant de blocs élémentaires diamant que le nombre total d'atomes dans le système.

4.3 Signatures d'une transition de phase

Nous avons poursuivi les recherches de Nakhmanson et Mousseau [39] sur la cristallisation d'un modèle pour semiconducteurs tétravalents c'est-à-dire pour le potentiel mSW (voir section 1.1.3, page 12). Dans un premier temps, nous avons tenté de reproduire leurs résultats pour s'assurer que notre code de DM simulait adéquatement les propriétés du potentiel mSW dans l'ensemble canonique. Nous avons observé la même transition de phase à partir du liquide lorsque nous refroidissons notre système de 1000 atomes par pas de 200 (ou 100 K) à raison de 0.5 ns pour chaque plage de température (de 3000 à 1400 K). Les "re-cuits" au laser peuvent reproduire ces taux de refroidissement et les simulations en utilisant la méthode "quench from the melt" montrent que la cristallisation débute autour de 1900 K. On voit apparaître la structure cristalline à partir des FDR et de la distribution des angles de liaisons : le pic des deuxièmes et troisièmes voisins se précise, le nombre de premiers voisins augmente et la majorité des angles de liaisons se trouvent autour de 109.47°. Vers 1900 K, le déplacement moyen des atomes chute à une valeur plus faible que la moitié de la distance interatomique dans le cristal. L'analyse to-

pologique des blocs élémentaires montre qu'en général les atomes appartenant à la structure wurtzite se trouvent à la surface des cristallites lors de la nucléation. Par ailleurs, nous avons obtenu une température de fusion de 2478 K pour ce potentiel en utilisant la méthode de Keblinski *et al.* (voir section 2.1.1, page 26).

Ensuite, nous avons tenté de nouvelles simulations avec la méthode "quench from the melt", mais à pression nulle cette fois ce qui correspond davantage aux conditions expérimentales. Le système prend plus de temps à cristalliser et sa structure semble moins cristalline que celle générée à volume constant. À mesure que la température du système diminue, on constate que les premiers et deuxièmes pics des fonctions de distribution radiale augmentent en hauteur mais on ne distingue pas d'épaule au deuxième pic qui correspondrait aux troisièmes voisins. Puisque le système échantillonne un espace des phases plus large à pression nulle qu'à volume constant, il a besoin de plus de temps pour atteindre la configuration d'énergie minimale.

Enfin, nous avons remarqué par la suite que le potentiel mSW ne fournissait pas un comportement thermodynamique réaliste pour les semiconducteurs tétravalents car la pression du liquide est supérieure à celle du solide. Or, tout comme l'eau, ces systèmes prennent de l'expansion lorsqu'ils cristallisent puisque la structure solide tétraédrique est plus ouverte que la structure liquide compacte.

Par ailleurs, plusieurs travaux [12,13,39] montrent que les cristallites de taille critique sont composés d'une centaine d'atomes. Ainsi, pour les petits systèmes, les simulations peuvent être biaisées par une croissance cristalline catastrophique qui se produit lorsque le cristallite atteint une taille considérable par rapport à celle du système. À cause des conditions frontières périodiques imposées au système, la cristallisation est favorisée lorsque le cristallite est entouré de peu d'atomes liquides et qu'il peut réagir avec ses 26 images. En étudiant la cristallisation d'un liquide d'un million de particules LJ, Swope et Anderson [4] ont démontré que des sous-systèmes de 15000 atomes évoluent de façon similaire au système global et ne montrent pas de dépendance en taille. Pour ces raisons, nous avons changé la taille de notre système à 10648 atomes ce qui favorise également les chances de cristalliser le système puisque le taux de nucléation est directement proportionnel au volume de l'échantillon.

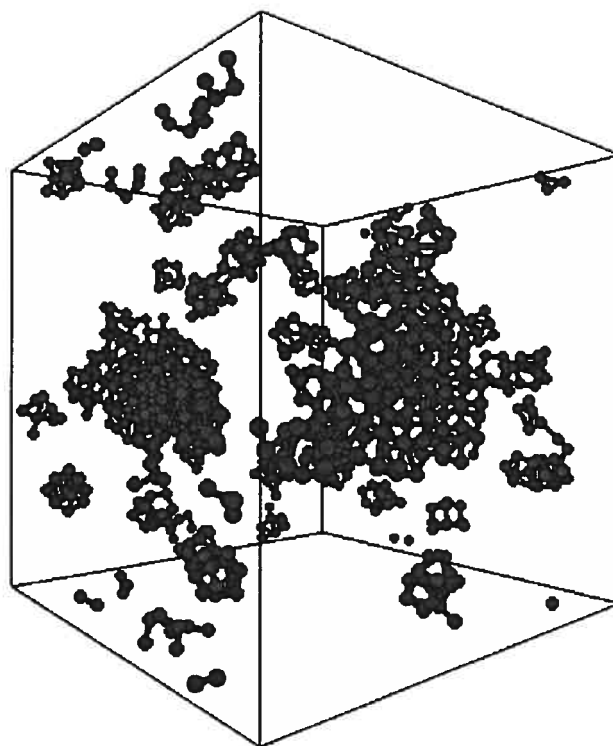
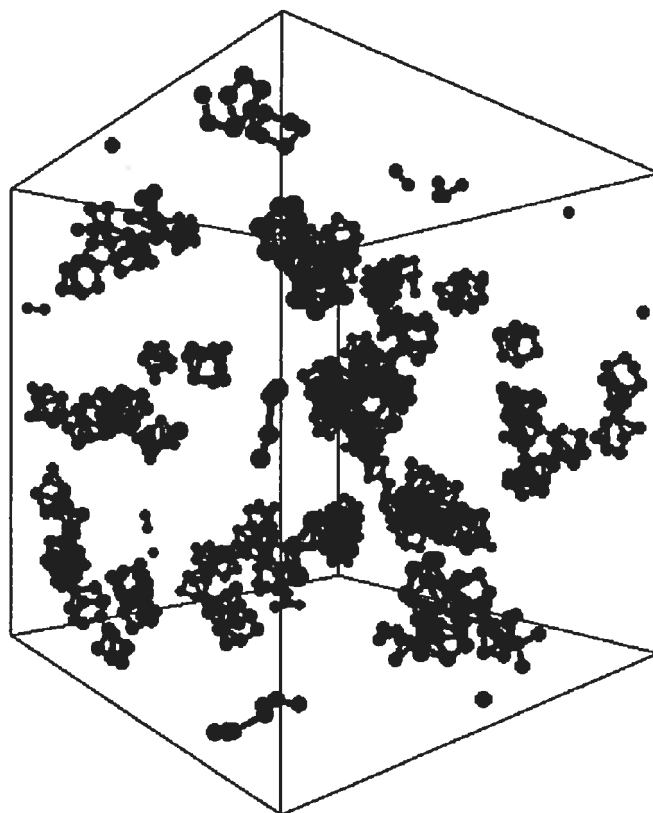
Afin de remédier au problème du mauvais diagramme de phase du potentiel mSW, nous avons essayé différentes valeurs du paramètre à 3-corps λ entre celle du

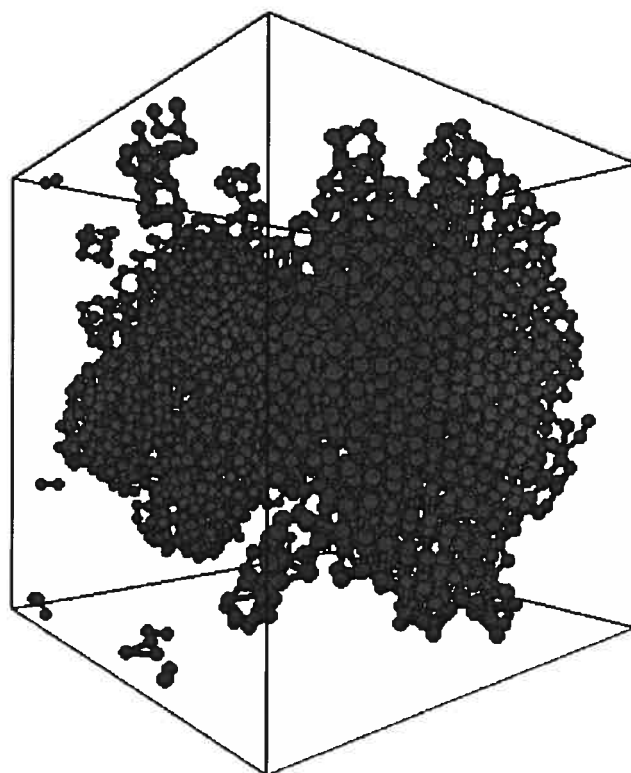
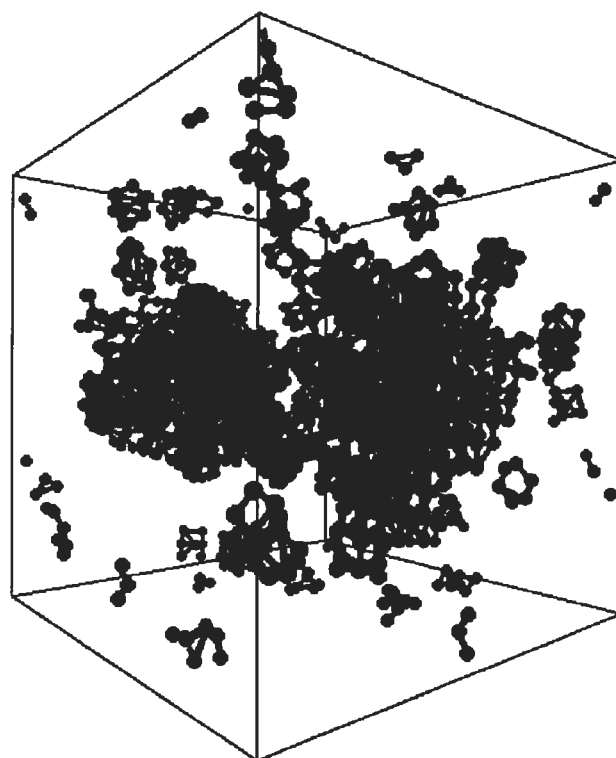
potentiel standard SW et celle mSW (voir tableau 1.1, page 12). En augmentant d'un huitième le paramètre λ de sa valeur originale, nous parvenons à cristalliser le système deux fois sur trois en des temps inférieurs à trois nano-secondes pour une température fixe à 75% de la température de fusion et une densité constante de 2.32 g/cm^3 [85]. Malgré tout, lorsque nous avons étudié le comportement de ce liquide à pression constante, nous avons constaté qu'il subissait une transition de phase vers l'état vitreux dans la région de température même où nous simulions. Il s'avérait que le liquide à 1300 K (75% T_m) issu de ce nouveau potentiel modifié possédait une densité inférieure au solide bien que la pression se comporte correctement. Nous devons donc laisser tomber ce nouveau potentiel.

Même si personne en 20 ans n'avait observé la transition de phase solide/liquide du potentiel SW, nous savions que nous aurions plus de chance avec un plus grand système et des temps de simulation plus longs. Notre première tentative à 75% de T_m s'est révélée un succès en moins de deux semaines de calcul à notre plus grande surprise (figure 4.2). Ce degré de surfusion est similaire à celui utilisé expérimentalement pour la cristallisation d'une vaste gamme de matériau [86] de même que numériquement pour les systèmes Lennard-Jones [5]. Étant donné que cette première simulation a cristallisé en moins de 2 ns, nous avons en tout lancé neuf trajectoires dans l'ensemble NVT à la densité du cristal 2.32 g/cm^3 . Six d'entre elles ont cristallisé en moins de 10 nano-secondes. Chacune des trajectoires débute avec la même configuration liquide, mais le germe aléatoire qui procure une vitesse initiale aux atomes suivant la distribution de Boltzmann est changé à chaque fois. Les résultats qui suivent dans cette section sont tous tirés de cette première trajectoire qui fut la plus rapide de toutes à cristalliser. Les autres trajectoires où la cristallisation du liquide est observée ont toutes le même profil de transition de phase.

D'un point de vue thermodynamique uniquement, la transition de phase est évidente en regardant la chute rapide de l'énergie vers un état solide plus stable que le liquide surfondu (figure 4.3). Le comportement de la pression indique également une transition vers une structure cristalline (tétraédrique) moins dense que le liquide. On remarque d'ailleurs que la pression du solide n'est pas nulle car sa structure n'est pas celle d'un cristal parfait et le volume du système est fixée à la densité du cristal à 0 K (cette densité diffère de 1% de celle à 1250 K).

La diffusion des atomes devient presque nulle après 1.5 ns (pente de $\langle R^2 \rangle$,





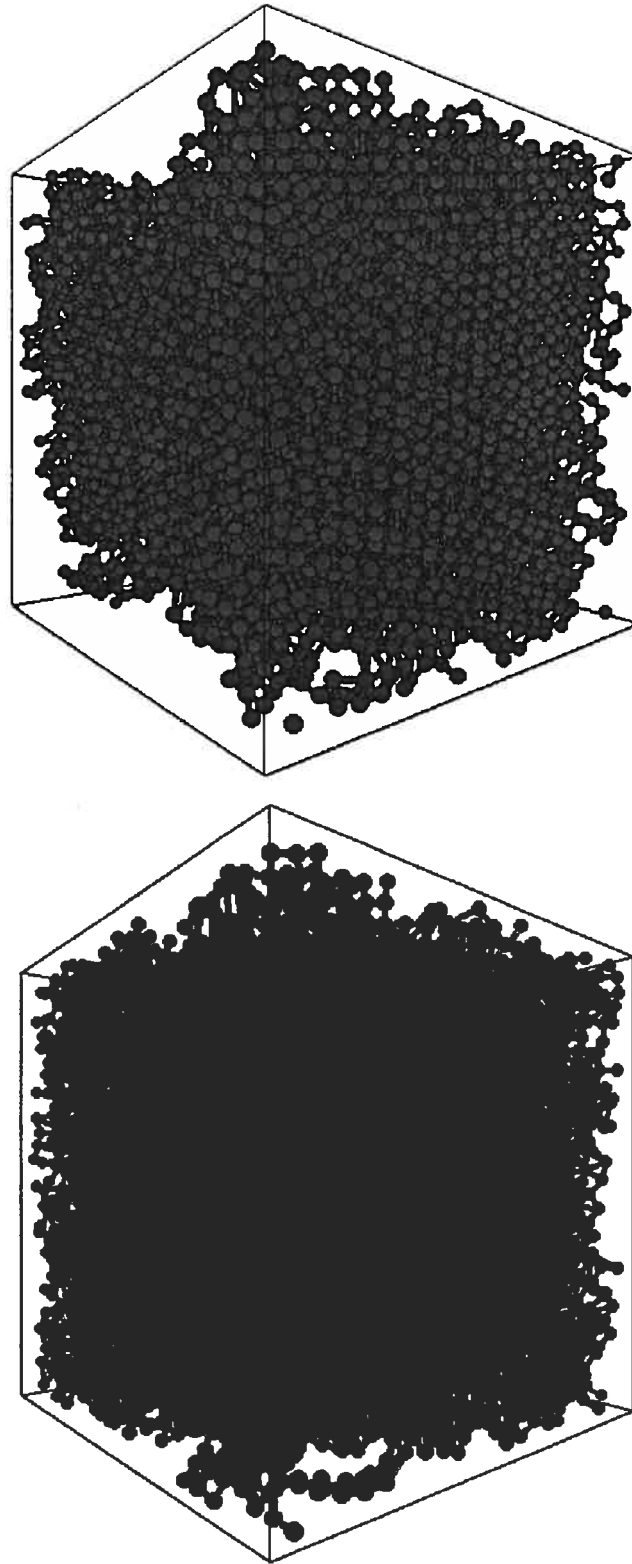


FIG. 4.2: Évolution dans le temps de la nucléation et cristallisation du silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm^3 . Dans l'ordre, nous exposons les configurations du système au temps de 0, 0.58, 0.86, 1.15, 1.44 et 1.73 ns où seulement les atomes appartenant aux structures cristallines sont montrés. Ces données proviennent de la simulation dans l'ensemble canonique où le liquide a cristallisé le plus rapidement.

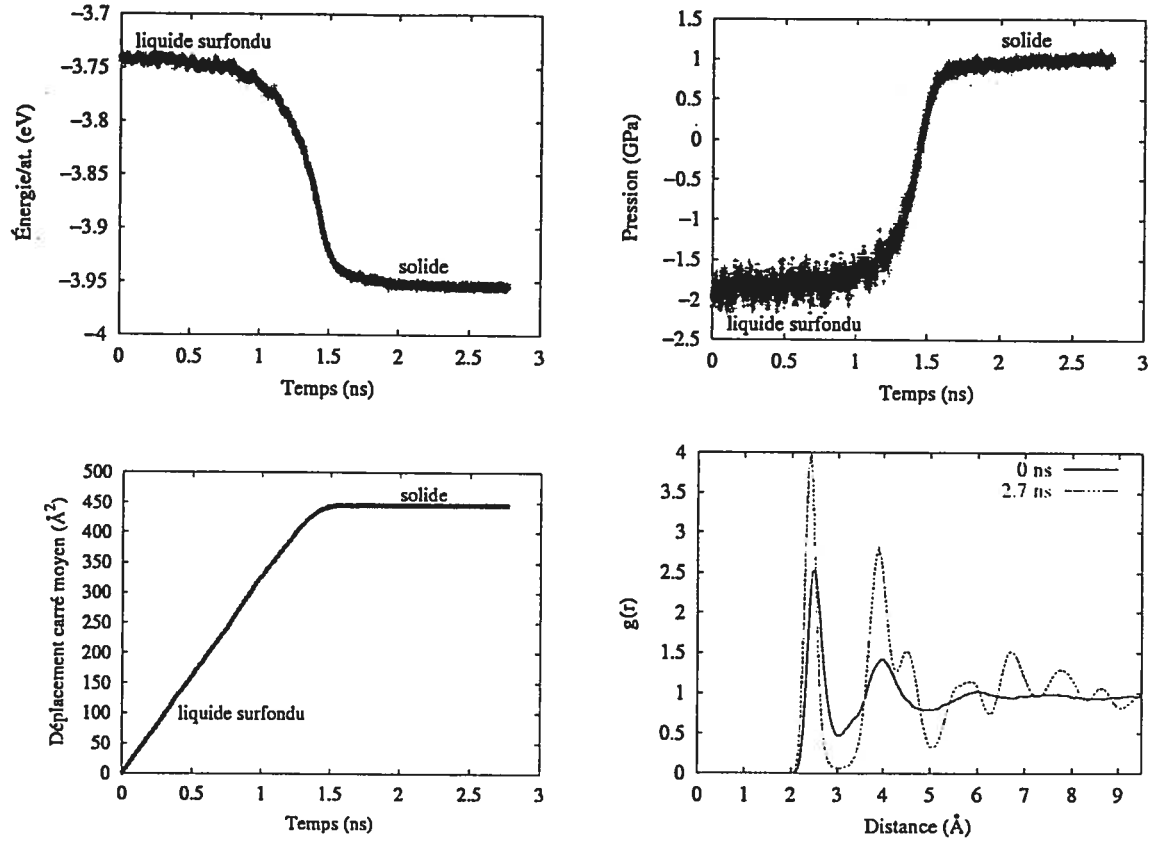


FIG. 4.3: Énergie, pression, diffusion et fonction de distribution radiale pour le silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm³. Ces données proviennent de la simulation dans l'ensemble canonique où le liquide a cristallisé le plus rapidement.

figure 4.3) ce qui indique que les atomes se trouvent dans un état solide. En plus, la structure réelle du solide soulignée par la fonction de distribution radiale montre que le silicium est composée de cristaux diamants et wurtzites. Le premier pic à 2.35 Å correspond aux premiers voisins de chacune des deux structures alors que le deuxième pic, un peu avant 4 Å, contient les deuxièmes voisins en plus des troisièmes voisins de la structure wurtzite. L'épaule à droite du deuxième pic (à 4.5 Å) se rapporte aux troisièmes voisins de la structure diamant.

En ce qui concerne les trajectoires NVT qui ont cristallisé, les configurations finales possèdent toujours un nombre élevé de blocs élémentaires diamant (autour de 0.375 blocs élémentaires par atomes, figure 4.4). Par contre, le nombre de blocs élémentaires wurtzite des configurations finales varient entre un quart et une demie du nombre de blocs diamant. On remarque que les atomes appartiennent à au moins une des deux structures diamant ou wurtzite dans une proportion près de 95%.

Puisque les atomes cristallins forment quatre liens avec leurs premiers voisins, il arrive souvent qu'un atome appartienne à un bloc élémentaire diamant et wurtzite simultanément. La structure finale de notre première simulation contient tout de même un nombre considérable d'atomes appartenant à la structure wurtzite comme le montre les figures 4.4. Nous pensons qu'avec un temps de relaxation suffisamment long, la structure wurtzite du système disparaîtrait complètement pour donner un silicium de structure diamant.

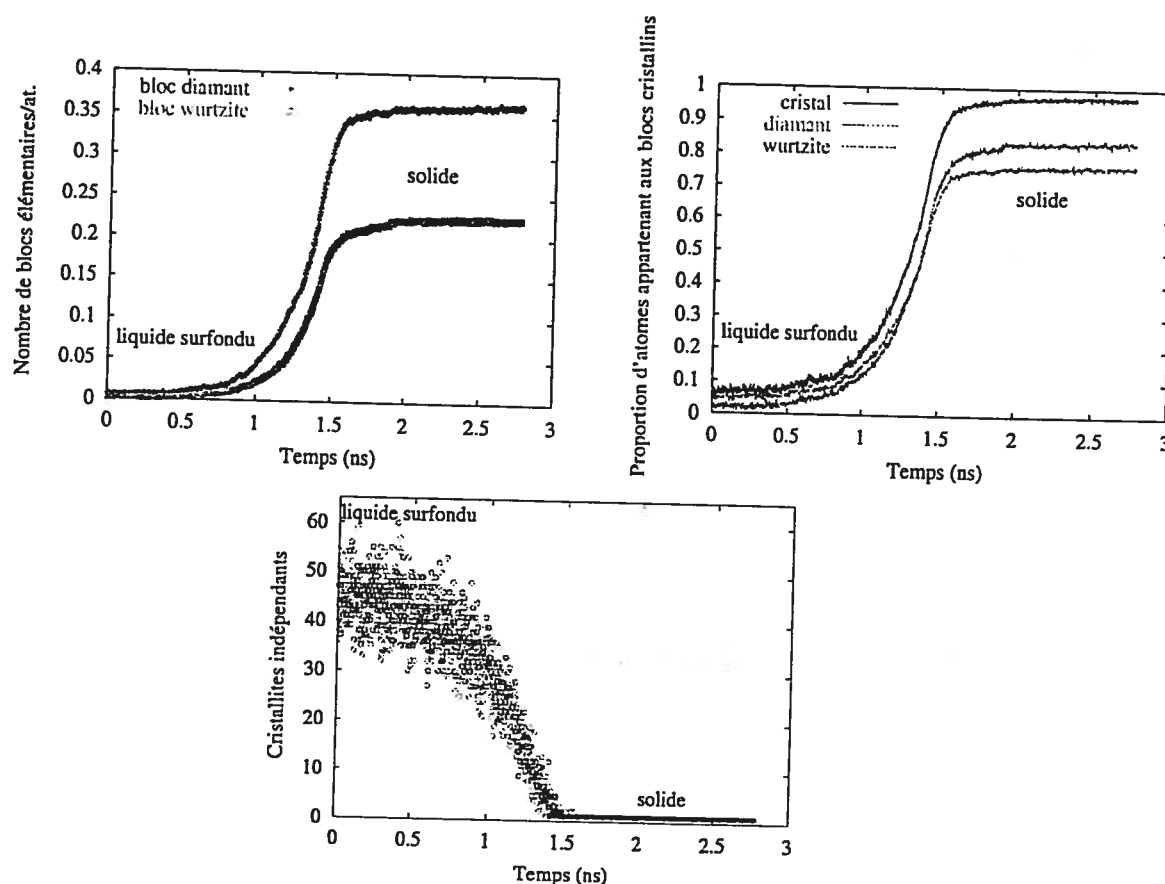


FIG. 4.4: Nombre de blocs élémentaires par atome, proportion d'atomes appartenant aux structures cristallines et nombre de cristallites indépendants pour le silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm³. Ces données proviennent de la simulation dans l'ensemble canonique où le liquide a cristallisé le plus rapidement.

Il est intéressant de constater qu'environ 8% des atomes du liquide surfondu font partis de l'une ou l'autre des structures cristallines. En général, ils sont plutôt portés vers les structures diamant peut-être en partie parce que le bloc élémentaire diamant contient moins d'atomes que wurtzite. Or, le liquide surfondu possède plusieurs centres de nucléation qui sont répartis de façon homogène (figure 4.4). Environ 45

cristallites non-connectés (indépendants) se développent et fondent dans le liquide à chaque pico-secondes. La grande majorité de ces cristallites sont composés de moins d'une vingtaine d'atomes. Par contre, une fois que la cristallisation du système est enclenchée, c'est-à-dire qu'un nano-cristal a atteint une taille supérieure à la taille critique, il ne reste qu'un seul cristallite de la taille du système. Pour le silicium SW à densité du cristal à 25% de sur-refroidissement, nous estimons la taille critique autour de 200 atomes puisque les cristallites du liquide dépassant cette taille avant la cristallisation étaient excessivement rares ($1/10^6$).

4.4 Caractérisation des cristallites

Puisque notre étude est centrée sur la nucléation du silicium, nous avons cherché à caractériser les noyaux cristallins dans le liquide surfondu. Tout d'abord, nous avons tenté de déterminer les fluctuations de densité en espérant observer une région intermédiaire entre le cristal et le liquide qui l'entoure. Une hypothèse récente stipule que les cristallites prennent forme à l'intérieur d'un germe de liquide de densité comparable à celle du cristal. En d'autres mots, la transition de phase se ferait en deux étapes : premièrement une transition liquide/liquide(II) puis liquide(II)/solide [14]. De cette façon, la cristallisation est favorisée par la diminution de la tension de surface pour un cristallite enveloppé d'une couche fluide. De plus, Motooka et collègues [87] ont montré par simulation numérique qu'une couche transitionnelle de 10 Å est présente à l'interface solide/liquide pour une température supérieure à la température de fusion. Leur simulation utilisait le potentiel de Tersoff pour modéliser le silicium et l'interface était créée par un bloc de silicium solide et liquide joint ensemble et soumis à un gradient de température. Toutefois, en séparant notre système en minuscules cubes afin de calculer la densité pour chaque région du système, nos meilleurs calculs estiment la densité avec une erreur de 7% ce qui est problématique puisque la différence de densité entre le cristal et le liquide est autour de 8%. Nous n'avons pas trouvé de code pré-fabriqués qui calcule les cellules de Voronoï en trois dimensions pour chaque atome avec les conditions frontières périodiques. En construire un demanderait beaucoup de temps, plus qu'il n'est alloué à l'analyse des résultats pour une maîtrise.

Ensuite, nous avons regardé en détail la stabilité du nano-cristal qui engendre la cristallisation du système au complet. Cette avenue nous a mené vers les temps

de vie des cristallites dans le liquide métastable. Finalement, nous avons cherché à confronter nos résultats par rapport à la théorie classique de nucléation pour ce qui touche à l'énergie libre des cristallites.

4.4.1 Stabilité

L'incroyable avantage des simulations numériques est la possibilité qu'elles offrent de suivre le parcours de chaque atome du système. Nous avons donc profité de cette position pour suivre l'évolution de notre échantillon numérique et surtout le développement du cristallite qui engendre la cristallisation (voir figure 3.1, page 51 et figure 2, page 4).

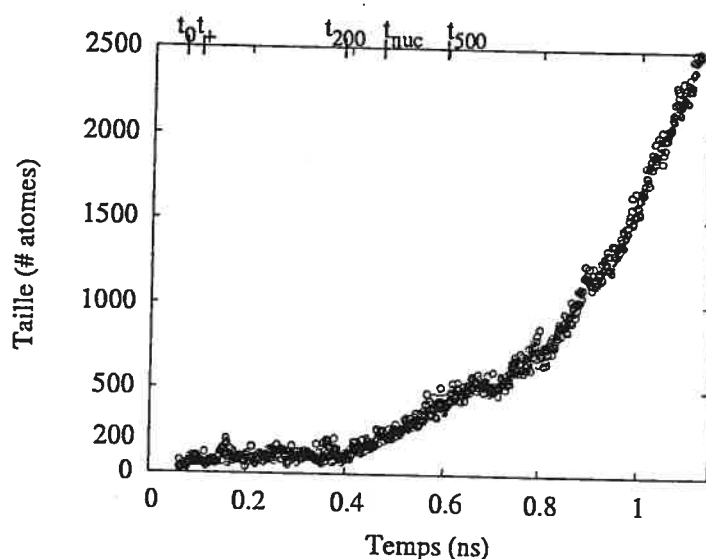


FIG. 4.5: Évolution du cristallite stable pour le silicium SW lors de la transition de phase liquide/solide à 1250K et 2.32 g/cm³. Ces données proviennent de la simulation dans l'ensemble canonique où le liquide a cristallisé le plus rapidement.

Nous définissons t_0 comme l'instant où le cristallite stable apparaît pour la première fois ("naissance") dans le liquide surfondu. Le moment à partir duquel ce cristallite est devenu le plus important en taille parmi tous les nano-cristaux présents dans le liquide est représenté par t_+ . Grâce au tableau 4.2, on constate qu'en général le cristallite stable prend moins de 100 ps après sa naissance pour s'imposer bien qu'une simulation (# 4) montre que ça peut aller jusqu'à 650 ps. À l'instant t_{nuc} , le cristallite se met à croître rapidement et le système entre dans le régime stationnaire de la nucléation. Nous avons déterminé t_{nuc} à partir du début de la pente non-nulle de la taille du cristallite stable en fonction du temps (figure 4.5). Dû au caractère

TAB. 4.2: Caractéristique du nano-cristal stable qui engendre la cristallisation du liquide surfondu.

Simulations	Temps (ns)					
	t_0	t_+	t_{nuc}	t_{200}	t_{500}	t_{final}
1	0.063	0.086	0.460	0.378	0.593	1.60
2	0.641	0.672	0.838	0.745	1,019	2.75
3	3.141	3.189	3.320	3.301	3.622	4.85
4	3.304	3.959	4.201	3.670	4.676	6.00
5	5.137	5.220	5.321	5.349	5.762	8.00
6	7.748	7.887	7.975	7.978	8.273	9.75

stochastique de la nucléation, le temps d'incubation t_{nuc} nécessaire avant l'apparition d'un nano-cristal de taille sur-critique entraînant la cristallisation du système au complet varie largement (trois des neuf simulations à densité constante n'avaient pas cristallisé après 10 ns). Nos données montrent que le cristallite stable commence à grossir de façon fulgurante environ 200 ps après avoir dominé en taille les autres nano-cristaux. Ce même cristallite atteint une taille de 500 atomes, soit le triple du nombre d'atomes qu'il détenait à t_{nuc} , environ 300 ps après le début du régime stationnaire. Il croît donc de façon subite et continue jusqu'à ce que le système devienne tout à fait solide (voir figure 4.4). En fait, une fois que le système entre dans l'état stationnaire, toutes nos simulations cristallisent en près de 2 ns ($t_{final} - t_{nuc}$). Nous posons t_{final} égal au temps lorsque la pente de la densité d'atome appartenant aux structures cristallines en fonction du temps redevient nulle, en d'autres mots quand le système est parvenu à l'état cristallin.

En somme, nos simulations affichent un comportement qualitativement conforme à celui prédit par la théorie classique de la nucléation. De plus, les travaux expérimentaux de Stiffler *et al.* indiquent que la cristallisation dure environ 150 ns pour une couche mince de silicium de 300 nm d'épaisseur. En ce qui nous concerne, notre échantillon numérique de 10648 atomes peut être contenu dans une boîte de 6 nm de côté.

Le cristallite stable possède une taille au départ n_0 assez faible, mais il croît de façon aléatoire par agrégation d'atomes pour contenir généralement plus de 150 atomes au moment d'entrer dans la phase stationnaire de la nucléation n_{nuc} . Nous remarquons également que leur taille fluctue beaucoup car il est possible qu'un cris-

TAB. 4.3: Caractéristique de la taille du cristallite stable avant le régime stationnaire.

Simulations	Taille (# atomes)			
	n_0	n_{min}	n_{max}	n_{nuc}
1	28	24	209	180
2	28	24	236	137
3	14	14	224	159
4	20	18	222	152
5	22	22	169	169
6	10	14	178	163

tallite atteint une taille supérieure à 200 atomes (voir n_{max} du tableau 4.3) avant le début de la cristallisation. En suivant directement à l'oeil (par logiciel tel que Xmakemol) l'évolution du système, nous étions impressionnés par l'apparente stabilité des cristallites "stables" dans le liquide surfondu. Même si le centre de masse de ce cristallite change très peu, il en est autrement des atomes qui le constituent (voir tableau 4.4). À partir du moment où le cristallite stable apparaît jusqu'au début de la cristallisation (t_{nuc}), très peu d'atomes demeurent un constituant permanent du cristallite. Étant donné que les atomes appartenant continuellement au cristallite stable sont rares pendant le régime d'incubation, nous devons conclure qu'ils sont souvent renouvelés par les atomes du liquide avoisinant qui possèdent une diffusion très grande. Par ailleurs, nos critères de reconnaissance des régions cristallines peuvent jouer un rôle sur nos données puisqu'il est possible qu'à un instant il ne compte pas comme cristallin un atome qui devrait l'être. Cependant, même en considérant les atomes qui ont appartenus pendant plus de 90 % du temps d'incubation au cristallite stable, on constate qu'il ne s'agit pas de la majorité d'entre eux. Il semble donc y avoir beaucoup de mobilité et d'échange à l'intérieur du cristallite comme c'est le cas du liquide surfondu qui possède une grande diffusion. Ainsi, on peut prétendre que le cristallite n'est pas un (nano-)cristal à proprement parler puisqu'environ 50% des atomes le constituant n'oscillent pas autour d'une position d'équilibre.

Une fois que le système pénètre dans la phase stationnaire, le cristallite devient plus stable qu'il ne l'était auparavant ce qui n'est guère une surprise. Pourtant, même si plus d'atomes en proportion font partie intégrante du cristallite depuis le début du régime stationnaire (t_{nuc}) jusqu'à ce qu'il atteigne une taille de 500, il n'en demeure pas moins qu'il ne s'agit pas d'une majorité écrasante d'entre eux qui

appartiennent au cristallite plus de 90% du temps. Ainsi, malgré que le cristallite qui engendrera la cristallisation du système soit stable dans le sens où son temps de vie est pratiquement infini à partir du début du régime stationnaire, une fraction non-négligeable des atomes qui l'occupent sont remplacés.

TAB. 4.4: Présence des atomes constituant le cristallite stable. Pour connaître le nombre d'atomes appartenant au cristallite stable à t_0 et t_{nuc} , voir tableau 4.3.

Simulations	Persistance des atomes appartenant au cristallite stable			
	De t_0 à t_{nuc}		De t_{nuc} à t_{500}	
	permanente	90% du temps	permanente	90% du temps
1	17.9%	82.1%	51.7%	80.6%
2	3.6%	64.3%	43.1%	77.4%
3	37.7%	78.6%	18.2%	57.2%
4	0%	40.0%	17.8%	50.7%
5	0%	45.5%	13.0%	39.6%
6	0%	20.0%	28.8%	48.5%

Bien que la forme sphérique minimise la tension de surface des nano-cristaux, très peu d'entre eux ont une surface lisse. C'est pourquoi les temps de vie des cristallites sous-critiques dans le liquide surfondu sont, en moyenne, très courts (voir section 4.4.2). En fait, ce n'est qu'une fois que ceux-ci atteignent une taille d'environ 500 atomes que leur forme s'approche réellement d'une sphère. Il est possible que les critères de sélection des atomes appartenant aux structures cristallines dans le liquide métastable donnent une représentation légèrement biaisée de la structure des cristallites de très faible taille. Clairement, la distinction entre les atomes appartenant à la phase solide et liquide ne se fait pas d'un trait puisqu'il s'agit d'un processus continu même si l'on croit bien représenter les régions cristallines avec les blocs élémentaires. Un dernier point important concernant la taille des cristallites touche au fait que plusieurs nano-cristaux de même taille possèdent des formes différentes. Ceci pourrait engendrer un comportement différent de notre système par rapport à celui prédit par la TCN où les cristallites de même taille possèdent une énergie égale (voir section 4.4.3).

4.4.2 Temps de vie

Nous poursuivons notre analyse de la nucléation du silicium en étudiant les temps de vie des cristallites présents dans le liquide surfondu en fonction de leur taille. En dehors des fluctuations thermodynamiques, les cristallites de taille sous-critiques ont un temps de vie fini et relativement court. La TCN permet de dériver une probabilité de survie pour les nano-cristaux en fonction de leur taille.

Pour de larges systèmes dans un état métastable liquide, le taux de nucléation de cristallites est proportionnel au volume comme le montrent les équations de la TCN (voir chapitre 3, page 56). Le temps nécessaire pour la formation du premier noyau cristallin stable est donc relié à l'inverse de la taille du système. Par contre, nous savons qu'un lac refroidit à quelques degrés en dessous de la température de fusion ne cristallise pas instantanément. Même si quelques nano-cristaux apparaissent immédiatement, leur densité demeure assez faible pour que le lac prenne un temps considérable avant de se solidifier complètement. En ce qui concerne les échantillons de taille modeste comme c'est le cas pour nos simulations, la cristallisation est amenée par le premier cristallite qui atteint une taille sur-critique (nucléation). On peut calculer le temps nécessaire avant l'arrivée de ce cristallite stable et même prévoir la distribution des temps de vie des nano-cristaux.

Encore une fois, considérons l'évolution d'un cristallite comme une marche aléatoire à travers les diverses tailles accessibles dans un champ de force ΔG . Partant des équations 3.17 (page 58) avec $D(n) = \beta A(n)$ et 3.13 (page 57) qui donnent le changement de concentration de cristallites de chaque taille en fonction du temps, réécrivons l'équation différentielle :

$$\frac{\partial c(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ D(n) \left[\frac{\partial c(n, t)}{\partial n} + \frac{\partial \frac{\Delta G(n)}{k_B T}}{\partial n} \cdot c(n, t) \right] \right\} \quad (4.1)$$

Ensuite, van Kampen ^[88] résout cette équation différentielle pour de courts temps en assumant que la diffusion D est constante et montre que la fonction de distribution pour les premiers cristallites arrivant à une taille L en partant de n_0 est donnée par :

$$P(n_0, L, t) = \frac{L - n_0}{\sqrt{4\pi D t^3}} \exp - \left(\frac{(L - n_0)^2}{4Dt} + \frac{(\Delta G(L) - \Delta G(n_0))}{2k_B T} \right) \quad (4.2)$$

En approximant le potentiel ΔG comme linéaire par rapport à la taille des cris-

tallites, van Beijeren ^[89] arrive à une équation bien connue ^[90] qui confirme le comportement à court terme de van Kampen. En plus, il contient un terme additionnel de friction qui devient important pour de longs temps :

$$P(n_0, L, t) = \frac{L - n_0}{\sqrt{4\pi Dt^3}} e^{-\frac{(L-n_0)^2}{4Dt}} e^{-\frac{(\Delta G(L) - \Delta G(n_0))}{2k_B T}} e^{-\nu_0 t} \quad (4.3)$$

où

$$\nu_0 = D \cdot \left(\frac{(\Delta G(L) - \Delta G(n_0))}{2k_B T} \right)^2$$

Bien que l'on connaisse mal le comportement de l'énergie libre ΔG et la valeur de la constante de diffusion D , il est possible de tracer les courbes du temps de vie probable des cristallites en fonction du temps (figure 4.6). En effet, on s'aperçoit que la probabilité de présence des cristallites (éq. 4.3) est en réalité une fonction de distribution gaussienne inverse (ou normale inverse, Wald) qui s'écrit sous une forme paramétrique : A est la moyenne et $\frac{A^3}{B}$, la variance. Schrödinger et Smoluchowski sont les premiers, en 1915, à dériver la distribution gaussienne inverse de façon indépendante alors qu'ils travaillaient sur le mouvement brownien superposé à une vitesse de dérive. Ainsi, on peut se représenter le développement d'un cristallite comme une marche aléatoire dans un champ de force ΔG où les cristallites sous-critiques ont une forte tendance à se re-dissoudre dans le liquide (une dérive vers $L \rightarrow 0$). On exprime la distribution gaussienne inverse sous forme paramétrique de la façon suivante :

$$P(t) = \sqrt{\frac{B}{2\pi t^3}} \exp \left(-\frac{B}{2t} \left(\frac{t - A}{A} \right)^2 \right) \quad (4.4)$$

$$\text{Moyenne} = A = \frac{-(L - n_0)^2 k_B T}{D (\Delta G(L) - \Delta G(n_0))} \quad (4.5)$$

$$\text{Variance} = \frac{A^3}{B} = \frac{-2(L - n_0)^4}{D^2} \left(\frac{k_B T}{\Delta G(L) - \Delta G(n_0)} \right)^3 \quad (4.6)$$

Ainsi, en sachant la moyenne et la variance des temps de vie de cristallites at-

teignant la même taille maximale, on arrive à un très bon accord ce qui est plutôt impressionnant compte tenu des approximations que nous avons faits (figure 4.6). Puisque les cristallites choisis atteignent une taille relativement petite et demeurent dans une gamme de taille assez restreinte, on peut approximer la différence d'énergie libre par une relation linéaire avec la taille des cristallites et garder la diffusion constante. De plus, nous générons les courbes des temps de vie des cristallites non en fonction de leur taille de départ n_0 comme l'équation 4.3 le suggère, mais par rapport à la taille maximale que les nano-cristaux parviennent au cours de leur marche aléatoire dans le potentiel ΔG .

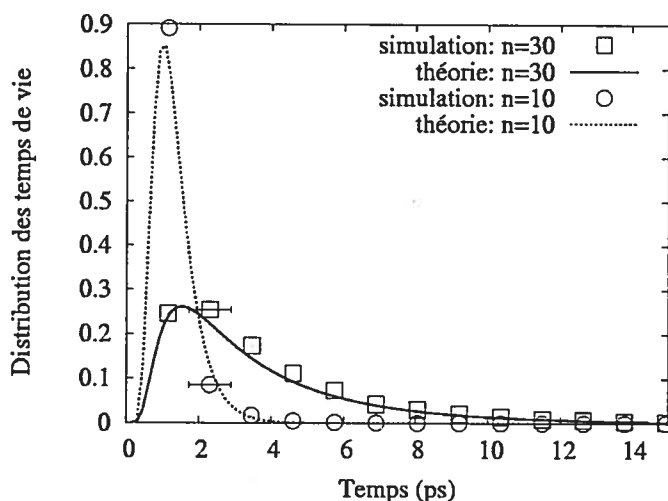


FIG. 4.6: Distribution des temps de vie pour les cristallites atteignant une taille maximale de 10 et 30 atomes. Comparaison entre la fonction gaussienne inverse (théorie) et nos données numériques (simulation). Les barres d'erreurs sont les même pour tous les points.

À partir de la figure 4.6, on s'aperçoit que les nano-cristaux atteignant une taille maximale de 10 ou 30 atomes vivent en moyenne 1,32 et 3,79 ps respectivement (avec une variance de 1,73 et 10,01) quoique quelques rares cristallites durent jusqu'à 30 et 50 ps (non montré). Évidemment, plus la taille maximale atteinte est élevée, plus le temps de vie moyen est long. Par contre, puisque la nucléation est un phénomène rare à l'échelle des nano-secondes, nous ne possédons pas assez de données pour tracer les temps de vie de cristallites ayant une taille maximale supérieur à 50. L'incertitude sur le temps est de ± 0.575 ps soit la moitié de l'intervalle de temps auquel nous sauvons les configurations.

4.4.3 Énergie Libre

L'énergie libre est une quantité essentielle lorsqu'on traite des transitions de phase. Toutefois, la tension de surface est difficile à évaluer et rares sont les nano-cristaux de même taille qui possèdent une forme similaire durant nos simulations. Néanmoins, on peut recréer la courbe d'énergie libre des cristallites en connaissant la probabilité à l'équilibre $P_{eq}(n)$ de trouver des nano-cristaux de taille n sans utiliser l'équation de la TCN [15,91]. Nous construisons un histogramme contenant le nombre de cristallites de taille n formé dans le liquide en surfusion. Seuls les tailles de nano-cristaux qui sont apparues au moins une fois lors des simulations font parties de l'histogramme. En fait, nous ne sommes intéressés que par les nano-cristaux ayant une taille inférieure ou légèrement supérieure à la taille critique. Étant donné qu'un liquide surfondu contenant des cristallites de taille vraiment supérieure à la taille critique se situe dans la phase stationnaire de la nucléation où la transition s'exécute, il ne peut être considéré comme un état d'équilibre métastable. Nous avons donc calculé la probabilité à l'équilibre de formation des cristallites de taille n jusqu'à ce que le système arrive au temps t_{nuc} . Finalement, on trouve l'énergie libre $\Delta G(n)$ à une constante près puisque la probabilité de présence à l'équilibre suit une distribution de Boltzmann (voir équation 3.13, page 57) :

$$P_{eq}(n) \propto \exp\left(\frac{-\Delta G(n)}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

$$-\ln P_{eq}(n) = \frac{\Delta G(n)}{k_B T} - C \quad (4.8)$$

$$\frac{\Delta G(n)}{k_B T} = -\ln\left(\frac{N(n)}{\sum_n N(n)}\right) + C \quad (4.9)$$

où $N(n)$ est le nombre de cristallites de taille n présent dans le liquide et C , une constante.

La théorie classique de la nucléation permet de calculer l'énergie libre $\Delta G(n)$ des cristallites (équation 3.4, page 54). Étant donné que nous supposons une forme quelconque aux nano-cristaux sans connaître la tension de surface γ , nous écrivons l'énergie libre sous forme paramétrique :

$$\Delta G(n) = \Delta G_{sl} \cdot n + \alpha \cdot n^{2/3} + C \quad (4.10)$$

Ici, ΔG_{sl} est la différence d'énergie libre entre les phases solide et liquide et $\alpha = A \cdot \gamma$ où $A = (36\pi/\rho_s^2)^{1/3}$ pour les cristallites de forme sphérique. Afin d'obtenir la courbe paramétrique de l'énergie libre (équation 4.10), nous devons calculer ΔG_{sl} qui correspond à la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ dans l'ensemble isotherme-isobare.

La différence d'énergie libre à pression nulle ΔG_{sl} entre les phases solide et liquide est obtenue à partir des travaux de Broughton et Li ^[9] : $\Delta G_{sl}(P = 0) = -7.6973 \cdot 10^{-2} \text{ eV/at.}$ Puisque toutes nos simulations dans l'ensemble NVT étaient menées à la densité du silicium cristallin à 0 K (2.32 g/cm^3), nous avons recours à une intégration thermodynamique pour calculer la différence d'énergie libre de ce système : $\Delta F_{sl} = -8.1587 \cdot 10^{-2} \text{ eV/at.}$ (pour les détails du calcul ; voir annexe III, page 98). La correction à la différence d'énergie libre est de 6% par rapport au système à pression nulle calculée par Broughton et Li.

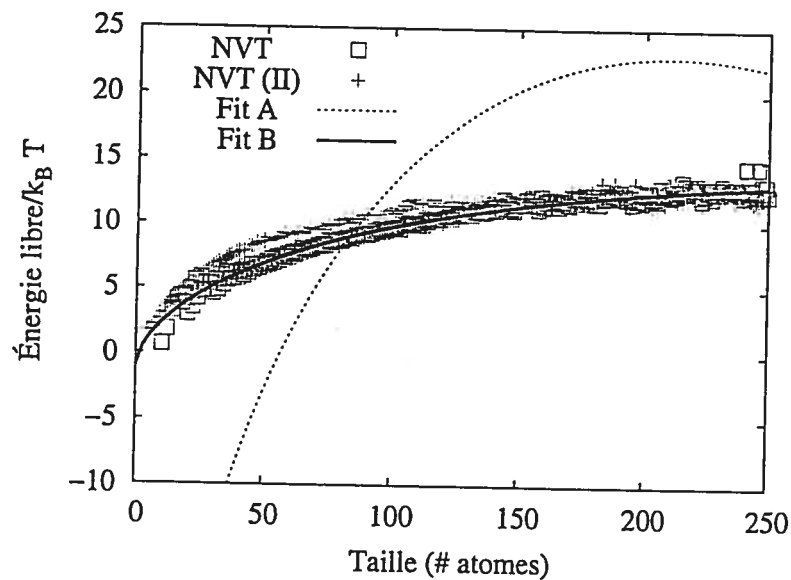


FIG. 4.7: Énergie libre (divisée par $k_B T$) des cristallites en fonction de leur taille lors de simulations NVT. Il s'agit des courbes calculées par la probabilité de présence des cristallites avec les critères topologiques (NVT : \square) ainsi qu'une combinaison des critères topologiques et ceux d'Uttormark *et al.* (NVT(II) : $+$). La courbe "fittée" avec ΔF_{sl} calculée en annexe III (page 98) (Fit A) est plutôt éloignée des courbes d'énergie libre de nos simulations. Il y a clairement une faiblesse quant à la valeur de ΔF_{sl} car le meilleur "fit" (Fit B) requiert une valeur neuf fois plus petite.

Ensuite, nous avons tenté de faire correspondre l'équation paramétrique de l'énergie libre avec ΔF_{sl} calculée par intégration thermodynamique (équation 4.10) aux données issues de la probabilité de présence des cristallites lors de nos simulations (équation

4.9). Toutefois, nous ne retrouvons pas la courbe d'énergie libre comme le montre la figure 4.7. En fait, un excellent accord demande une différence d'énergie libre ΔF_{sl} environ neuf fois inférieure à ce que nous avons calculée.

Pour vérifier l'impact de nos critères sur la courbe d'énergie libre, nous avons analysé les nano-cristaux de nos simulations en utilisant les critères d'énergie et d'angle de liaisons d'Uttormark et collègues en les conjuguant à nos propres critères. Lorsqu'on tient compte des deux analyses conjointement, on s'aperçoit que la courbe d'énergie libre est sensiblement la même que celle à pression nulle (figure 4.8) pour les cristallites de taille inférieure à 50 atomes, puis elle tend à rejoindre la courbe générée en utilisant les critères topologiques pour des tailles supérieures (figure 4.7).

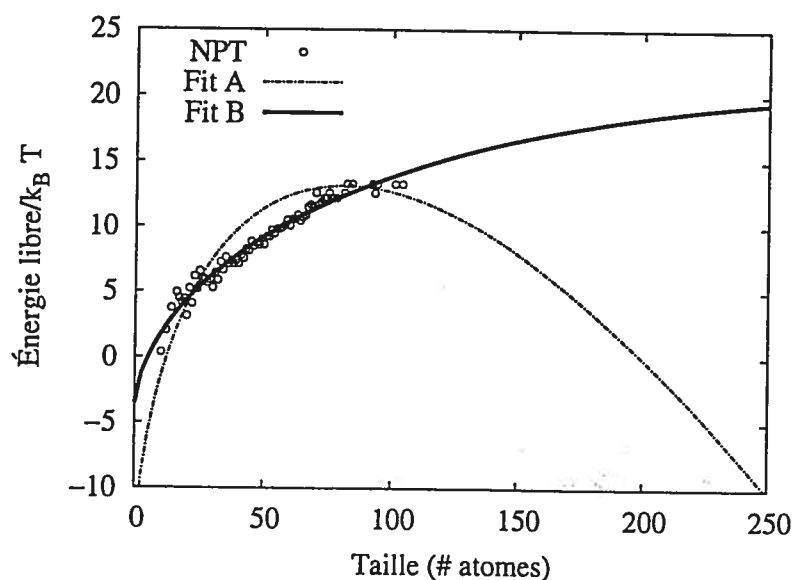


FIG. 4.8: Énergie libre (divisée par $k_B T$) des cristallites en fonction de leur taille lors de simulations NPT. Il s'agit de la courbe calculée par la probabilité de présence des cristallites avec les critères topologiques (NPT : \odot). La courbe "fittée" avec ΔG_{sl} calculée par Broughton et Li (Fit A) se rapproche de la courbe d'énergie libre provenant de nos simulations. Un meilleur "fit" (Fit B) demande une ΔG_{sl} cinq fois plus petite. On remarque que la taille critique, se situant à la barrière d'énergie libre, varie beaucoup entre les deux courbes "fittées".

Afin de mieux comprendre ce désaccord, nous avons lancé quelques simulations avec 10648 atomes à pression nulle et 25% de sur-refroidissement. Aucune d'entre elles n'a cristallisé, mais nous obtenons une courbe d'énergie libre différente de celle générée par les simulations dans l'ensemble canonique. On remarque que les cristallites de même taille ne possèdent pas une énergie équivalente s'ils proviennent du système NVT ou NPT puisque la densité n'est pas égale. Leur forme et tension de

surface doivent nécessairement différer. Bien que la courbe d'énergie libre issue de nos simulations NPT se rapproche de la valeur exigée de ΔG_{sl} par Broughton et Li, un excellent accord demande une différence d'énergie libre ΔG_{sl} environ cinq fois plus petite.

En fait, nous avons identifié quatre sources d'erreurs qui pourraient expliquer le désaccord entre nos travaux et les prédictions de la TCN concernant l'énergie libre des cristallites (équation 4.10). D'abord, elle peut provenir soit de nos simulations, soit de l'équation théorique. Ensuite, la différence d'énergie libre ΔG_{sl} de Broughton et Li utilisée pour l'intégration thermodynamique contient peut-être une erreur. En dernier lieu, il est possible qu'une phase intermédiaire à celle du cristal et du liquide englobe le cristallite et diminue la barrière d'énergie libre pour la nucléation.

– Premièrement, il existe une mince probabilité que mes codes de simulation et d'analyse contiennent une erreur bien que j'en doute fortement. La méthode d'intégration numérique de Gear prédictor-correcteur pour les équations de Newton a été grandement utilisée par de nombreux chercheurs et elle est bien documentée (voir section 1.2.1, page 16). De plus, en ajoutant un terme de friction aux équations du mouvement nous simulons correctement dans l'ensemble canonique ^[41]. Lors de l'élaboration des codes de DM, j'ai vérifié que les énergies demeuraient constantes sur de "longs" temps de simulations et que leurs valeurs pour certaines configurations correspondaient à celles calculées par mon directeur de recherche. En ce qui concerne le calcul de la pression, j'ai pris soin de tester mes calculs sur une configuration cristalline et amorphe afin qu'ils concordent avec ceux de mes collègues utilisant une approche différente (voir section 1.2.4, page 21). Si quelques anomalies avaient persisté, nous nous en serions aperçus auprès des quantités tel que l'énergie, la température, la pression et le volume que nous affichons à chaque 200 pas de DM.

Ensuite, les critères de reconnaissance pourraient aussi être une source du problème. Il arrive qu'en regardant les cristallites de petites tailles, il s'en trouve qui possède une forme très particulière. Ceci est possible puisque nos critères de reconnaissance des blocs élémentaires servent d'analyse topologique. Ces critères regardent si les atomes sont liés entre eux selon le modèle diamant ou wurtzite sans se soucier directement des angles de liaisons. Si les critères constituent un problème, ce n'est que pour les cristallites de faible taille car

nous avons montré que nos critères topologiques et ceux d'Uttormark *et al.* se rejoignent pour des tailles près de la taille critique. Toutefois, la gamme de taille qui nous intéresse le plus reste justement les tailles sous-critiques. Malgré que les critères utilisés pour analyser les régions cristallines du liquide ont une influence sur la courbe d'énergie libre, on ne peut imputer nos difficultés à générer une courbe en accord avec la TCN à notre analyse topologique puisque, dans tous les cas, la différence entre la théorie et nos résultats demeure trop large.

- Deuxièmement, une autre possibilité d'erreur provient de l'équation de la TCN (équation 4.10). Puisqu'il est pratiquement impossible de connaître la forme et la tension de surface de chaque cristallite, nous approximations le facteur de surface α de l'équation 4.10 comme constant. Or, les nano-cristaux de même taille ne possèdent pas tous une forme similaire. Ceci est particulièrement vrai pour les petits cristallites. Supposer que les cristallites de taille identique acquièrent en moyenne une énergie libre équivalente est peut-être risqué.

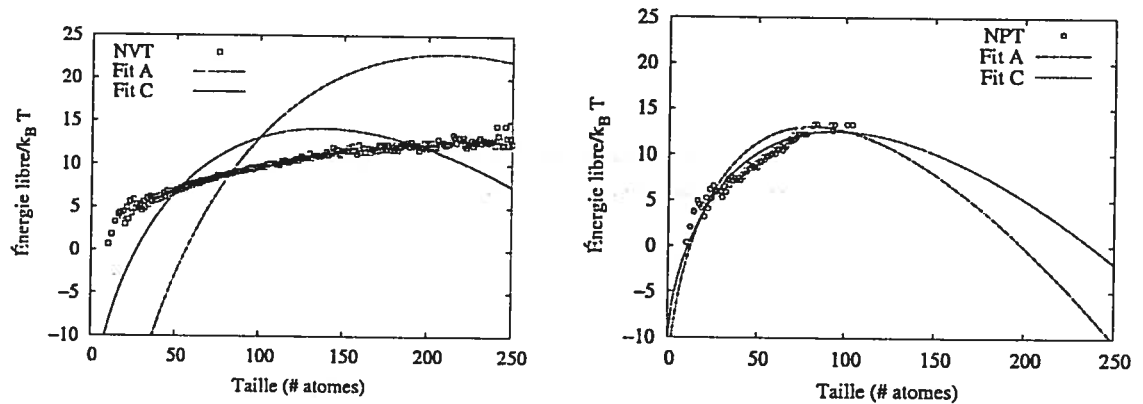


FIG. 4.9: Énergie libre (divisée par $k_B T$) des cristallites en fonction de leur taille lors de simulations NVT et NPT. Il s'agit des courbes calculées par la probabilité de présence des cristallites avec les critères topologiques (NVT : \square , NPT : \odot). Nous avons modifié la dépendance du terme de surface de l'équation de la TCN (équation 4.10) en $n^{3/4}$ selon les observation d'Uttormark et collègues ^[13]. Les courbes "fittées" avec cette équation modifiée (Fit C) correspondent mieux aux données issues de la probabilité de présence des cristallites que les courbes utilisant l'équation originale de la TCN (Fit A).

À la fin de leur discussion sur la dissolution de nano-cristaux dans le silicium SW liquide, Uttormark et collègues ^[13] mettent en doute la dépendance en $n^{2/3}$ du terme de surface de l'équation 4.10. En ce qui concerne les nano-cristaux

sphériques de taille inférieure à 100 atomes, ils remarquent que peu d'atomes les composant peuvent être catégorisés cristallins sans ambiguïté. La plupart des atomes appartenant aux cristallites possède au moins un lien tétraédrique insatisfait ce qui implique qu'ils font partis de l'interface. En utilisant leur critère de reconnaissance des régions cristallines dans le liquide surfondu, ils observent une dépendance proportionnelle à $n^{3/4}$ pour le terme de surface de l'équation 4.10. Comme nous l'avons signalé précédemment, lorsque nous observons les cristallites du liquide surfondu, surtout ceux de faible taille, il semble que peu d'entre eux possèdent une structure cristalline presque parfaite. Ces données suggèrent que la dépendance en $n^{2/3}$ ne serait pas appropriée pour décrire les premiers temps de la croissance cristalline dans les systèmes à liaisons tétraédriques. Nous avons "re-fitté" les courbes d'énergie libre pour les simulations NVT et NPT en utilisant une dépendance de $n^{3/4}$ pour le terme de surface de l'équation 4.10. On s'aperçoit que la courbe théorique (Fit C) s'accorde mieux aux données provenant de la probabilité de présence des cristallites (figure 4.9). Malgré une amélioration concernant l'accord entre nos simulations et la théorie, la correction apportée à l'équation de la TCN ne solutionne pas tous les problèmes liés aux courbes d'énergie libre en fonction de la taille des nano-cristaux. Mentionnons cependant que d'autres systèmes plus simples comme les colloïdes et les modèles d'Ising 2-D retrouvent la courbe d'énergie libre en accord avec la théorie [15,91].

- Troisièmement, la différence d'énergie libre ΔG_{sl} provenant des travaux de Broughton et Li est possiblement biaisée par un temps de relaxation trop court. D'abord, il s'avère que le liquide SW se transforme vers l'état vitreux ou amorphe, dépendant du temps de relaxation, près de la région thermodynamique où nos simulations se situent (voir figure 2.3, page 29). Or, Broughton et Li observent une transition de phase du liquide surfondu vers l'état vitreux alors que nos simulations (voir section 2.1.2, page 28) montrent une transition vers l'amorphe qui concorde avec des résultats plus récents [11,52]. Ainsi, il est fort possible que leur configuration à 1250 K soit différente de la nôtre puisque le système est particulièrement sensible au temps d'équilibration près d'un point de transition (voir section 2.1.2, page 28). Ceci nous amènerait à utiliser une valeur erronée pour la différence d'énergie libre entre les deux

- phases. Pour confirmer ou infirmer les hypothèses mentionnées, il faudrait refaire le calcul intensif de Broughton et Li concernant l'énergie libre de la phase liquide surfondu. Malheureusement, le temps nécessaire pour refaire ces calculs dépassait celui permis dans le cadre de cette maîtrise. En ce qui concerne l'énergie libre ΔF_{sl} , nous croyons que l'intégration thermodynamique est correctement réalisée en utilisant une intégration gaussienne à cinq valeurs. Les fonctions de distribution radiale montrent que la transition à 1250 K du liquide à densité constante (NVT : $\rho = 2.32g/cm^3$) au liquide à pression nulle (NPT : $\rho = 2.47g/cm^3$) se fait de façon continue (voir section 2.2, page 31).
- Finalement, notre dernière hypothèse est qu'il existe une couche intermédiaire entre les cristallites et le liquide qui ferait chuter la différence d'énergie libre et favoriserait du même coup la nucléation. Il est sensé de croire que le changement de structure entre le nano-cristal et le liquide qui l'englobe ne se fait pas de manière brusque à l'échelle nanométrique. Une telle hypothèse a été formulée pour expliquer la nucléation dans les systèmes colloïdaux [14, 17]. En plus, Motooka et collègues ont démontré la présence d'une couche intermédiaire de 10 Å à l'interface solide/liquide avec le potentiel de Tersoff pour le silicium [87]. Toutefois, notre code d'analyse des fluctuations de densité n'avaient pas la précision nécessaire pour identifier une région intermédiaire entre le cristallite et le liquide lors de la nucléation (voir section 4.4). Même s'il ne s'agit pas d'une transition de phase liquide/liquide, observer une telle couche de "quasi-liquide" à la surface des cristallites serait plus que fascinant.

En conclusion, nous sommes convaincus de la fiabilité de nos codes de simulation et d'analyse. La correction à la dépendance du terme de surface de l'équation de la TCN ne résout pas notre problème à générer une courbe d'énergie libre conforme. Ainsi, nous croyons que la différence entre l'énergie libre calculée par intégration thermodynamique et celle issue de la probabilité de présence des cristallites provient d'une couche intermédiaire entre les cristallites et le liquide avoisinant. Cependant, il est également probable qu'une partie de l'erreur soit liée au mauvais calcul de la différence d'énergie libre ΔG_{sl} de Broughton et Li dans la région métastable du liquide à cause des temps d'équilibration et de simulation trop courts.

CONCLUSION

Nos travaux de recherche portant sur le processus de nucléation du silicium liquide à l'aide de simulations numériques ont dévoilé pour la première fois que le silicium, décrit par le potentiel SW, pouvait cristalliser en des temps accessibles par la dynamique moléculaire c'est-à-dire, à l'intérieur de 10 nanosecondes. Auparavant, nous avons fait plusieurs tentatives avec des versions modifiées du potentiel SW qui, toutefois, affichaient un diagramme de phase non-conforme au silicium réel. Notre approche numérique a permis de suivre et d'analyser l'évolution du liquide surfondu vers l'état cristallin à l'échelle atomique. Par ailleurs, cette recherche a nécessité une étude plus approfondie des propriétés du liquide surfondu. Bref, nous nous sommes intéressés à deux aspects du processus de nucléation. D'abord, aux propriétés du liquide surfondu qui est le berceau de la nucléation, puis à l'évolution des cristallites à l'intérieur du liquide métastable.

Dans un premier temps, nous avons étudié le diagramme de phase du silicium liquide afin de mieux comprendre l'impact de la couche liquide englobant les nanocristaux durant la nucléation. Nous avons analysé de près sa structure et les signes d'une possible transition liquide/liquide.

Un point majeur de notre étude sur le silicium liquide est la présence d'une transition de phase liquide/liquide de type premier ordre vers 1060 K avant de rejoindre l'état amorphe. Nous avons démontré que le liquide surfondu de haute densité passe à un état de basse densité qui est liquide vu sa grande mobilité avant de se transformer vers un état amorphe qui possède une densité avoisinante à celle du cristal. Par contre, cette transition liquide/liquide n'est pas observée pour le système à pression négative de -2 GPa puisqu'on voit une transition continue de type deuxième ordre vers l'amorphe. Toutefois, le liquide surfondu à pression nulle cristallise lorsqu'il est représenté par un potentiel légèrement modifié de SW ($\lambda = 1.05 \lambda_0$). À haute pression, le potentiel SW ne reproduit pas correctement le changement structural du silicium liquide.

Ensuite, une importante différence entre la transition liquide/amorphe à pression nulle que nous observons et la transition liquide/verre de Broughton et Li peut être à l'origine de notre problème à générer une courbe d'énergie libre en accord avec la théorie classique de nucléation. Puisque nous utilisons la différence d'énergie libre

entre les phases liquide et solide calculée par Broughton et Li comme paramètre pour la courbe d'énergie libre, il est essentiel que cette valeur soit juste. Or, la densité et la température de transition liquide/verre concorde parfaitement avec les résultats de Luedtke et Landman^[11] ainsi qu'Angell *et al.*^[52]. Par contre, même si les simulations de Broughton et Li^[9] montrent un comportement qualitativement équivalent à nos résultats, on remarque que la transition vers l'état vitreux se fait à plus basse température et la densité de cette phase est plus élevée. Le temps de relaxation et de prise de données, de Broughton et Li, sont très courts par rapport à nos simulations. De plus, le pas de température est quatre fois plus élevé. Typiquement, un liquide surfondu demeure métastable plus longtemps lorsqu'il est refroidit rapidement et l'état final est moins favorable énergétiquement qu'un état suffisamment relaxé. Nous croyons que ces détails ont une répercussion directe sur l'énergie libre des cristallites et notre difficulté à générer une courbe en accord avec la théorie classique de nucléation.

Nous pouvons également expliquer la rapidité à cristalliser du liquide provenant de l'ensemble canonique à densité constante de 2.32 g/cm^3 par rapport à celui de l'ensemble isotherme-isobare à pression nulle par son rapprochement avec la phase cristalline. En effet, les liquides issus de chacun des deux ensembles sont très similaires en phase stable alors qu'en dessous de la température de fusion, le liquide de l'ensemble NVT possède une structure cristalline plus prononcée que celui de l'ensemble NPT. Nous sommes parvenus à cristalliser le potentiel SW deux fois sur trois en 10 ns à 75% de la température de fusion dans l'ensemble canonique tandis qu'aucune transition n'apparaît dans l'ensemble isotherme-isobare à pression nulle.

Enfin, nous avons démontré que le silicium liquide possède très peu de structure wurtzite contrairement aux dernières spéculations sur ses propriétés structurales. Une étude précédente^[57] avait dévoilée l'impossibilité que le silicium liquide ne soit composé de structure étain-blanc. Il paraît désormais déraisonnable de décrire le liquide par une combinaison de structures cristallines wurtzite et/ou étain-blanc.

Dans un second temps, le comportement des cristallites dans le liquide surfondu a été notre principal sujet d'intérêt. Nous avons d'abord caractérisé le développement de la cristallisation et ensuite, nous avons calculé les temps de vie et l'énergie libre des nano-cristaux dans le liquide métastable à l'aide de la théorie classique de nucléation.

Dès que la cristallisation du liquide s'est produite pour le potentiel SW, nous

avons cherché à décrire l'évolution des nano-cristaux dans le liquide grâce à nos critères de reconnaissance des structures cristallines. Nos simulations affichent un comportement de la nucléation qualitativement conforme à la TCN. La cristallisation du liquide peut être représentée par une première phase où un temps d'incubation est nécessaire avant l'apparition d'un cristallite de taille critique. Ce temps peut prendre d'une demie à quelques nanosecondes bien que certaines simulations n'aient toujours pas cristallisé en 10 ns. On estime la taille critique à environ 200 atomes. Ensuite, vient le régime stationnaire où le cristallite stable, qui atteint une taille sur-critique, se met à croître et engendre la cristallisation du système au complet. Cette période de cristallisation se déroule rapidement et ne dure généralement que 2 ns. De plus, nous nous sommes aperçus qu'il ne s'agit pas d'une majorité d'atomes composant le cristallite stable qui lui demeurent liés. En fait, moins de 50% des atomes qui le forment restent tout au long du régime stationnaire.

Puis, l'analyse de la nucléation du silicium s'est poursuivie avec le calcul du temps de vie des nano-cristaux dans le liquide métastable. Lorsqu'on assume que le potentiel ΔG des cristallites sous-critiques est linéaire avec leur taille et que la diffusion est constante, la théorie classique de nucléation stipule que le temps de vie des nano-cristaux suit une distribution gaussienne inverse. Connaissant, à partir de nos simulations, la moyenne et la variance du temps de vie des cristallites parvenant à la même taille maximale, nous pouvons obtenir directement la distribution des temps de vie. Ainsi, nos résultats pour les nano-cristaux atteignant une taille sous-critique concordent avec la TCN et on constate que les temps de vie sont en moyenne très courts, voire quelques picosecondes. Plus la taille maximale atteinte par un cristallite est grande, plus le temps de vie est long en moyenne. Toutefois, nous ne possédons pas assez de données afin de calculer la distribution des temps de vie pour les cristallites de taille proche de la taille critique.

Finalement, nous avons calculé l'énergie libre des cristallites en regardant la probabilité de présence des nano-cristaux. La TCN fournit une équation pour l'énergie libre avec deux paramètres : le premier concerne la différence d'énergie entre le cristal et le liquide tandis que l'autre est liée à la tension de surface. Puisque nos simulations se faisaient dans l'ensemble canonique à densité constante de 2.32 g/cm^3 , nous avons recours à une intégration thermodynamique pour calculer le terme de différence d'énergie entre les phases liquide et cristal partant du résultat à pression

nulle de Broughton et Li. Malgré tout, on obtient un désaccord important avec la courbe d'énergie libre provenant de la TCN. Pour que nos résultats et la courbe théorique concordent parfaitement, il faudrait une différence d'énergie libre entre le cristal et le liquide neuf fois plus petite que ce que nous avons calculée. Même la courbe d'énergie libre à pression nulle demande une différence d'énergie libre entre les phases liquide et cristallines cinq fois moins élevée. Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous avons quelques doutes quant à la justesse de la valeur calculée par Broughton et Li pour la différence d'énergie libre entre le liquide et le cristal. Cependant, l'erreur pourrait également venir de la couche liquide entourant les cristallites qui possèderait une structure intermédiaire entre le cristal et le liquide ce qui ferait chuter la différence d'énergie entre le nano-cristal et son environnement.

Annexe I

Potentiel chimique

Le potentiel chimique μ gouverne le flot de particules d'un état à l'autre et est formellement défini par :

$$\mu(N, V, T) = F(N, V, T) - F(N - 1, V, T) \quad (\text{I.1})$$

Pour un système isotherme-isobare (NPT), le potentiel chimique est relié à l'énergie de Gibbs G par le nombre de particules dans le système :

$$G(N, P, T) = N\mu(P, T) \quad (\text{I.2})$$

De plus, l'équation thermodynamique suivante :

$$\left(\frac{\partial G(N, P, T)}{\partial T} \right)_{N, P} = -S \quad (\text{I.3})$$

où S est l'entropie et $s = S/N$ permet d'écrire le potentiel chimique en fonction de la température :

$$\mu(T) = \mu(T_m) + \int_T^{T_m} s(T') dT' \quad (\text{I.4})$$

Lorsqu'on regarde la différence entre 2 phases ($\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$) :

$$\Delta\mu(T) = \int_T^{T_m} \Delta s(T') dT' \quad (\text{I.5})$$

Bien entendu, la difficulté majeure est de connaître la dépendance de l'entropie de chaque phase selon la température T . En l'absence de ces renseignements, on fait une expansion en série de Taylor autour de $T = T_m$ (en fait, il s'agit d'une série de Taylor pour Δs qu'on intègre ensuite en fonction de T pour obtenir $\Delta\mu$) [92] :

$$\begin{aligned} \Delta\mu(T) = & -\Delta s(T_m) \cdot (T - T_m) - \left(\frac{\partial \Delta s}{\partial T} \right)_{T_m} \cdot \frac{(T - T_m)^2}{2!} \\ & - \left(\frac{\partial^2 \Delta s}{\partial T^2} \right)_{T_m} \cdot \frac{(T - T_m)^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

En se rappelant la relation entre l'entropie et la chaleur spécifique à pression constante :

$$s(T) = \int_0^T \frac{c_p(T')}{T'} dT' \quad (\text{I.7})$$

et en l'employant deux fois (une fois chaque phase), on trouve :

$$d\Delta s/dT = \frac{\Delta c_p(T)}{T} \quad (\text{I.8})$$

$$d^2\Delta s/dT^2 = \frac{\Delta c'_p(T)}{T} - \frac{\Delta c_p(T)}{T^2} \quad (\text{I.9})$$

où $\Delta c_p = c_{p,s} - c_{p,l}$, $\Delta c'_p = d\Delta c_p/dT$ et puis, $c_{p,s}$ et $c_{p,l}$ sont les chaleurs spécifiques de la phase solide et liquide, respectivement.

Finalement, on arrive à :

$$\Delta\mu(T) = \Delta s(T_m) \cdot \Delta T - \left(\frac{\Delta c_p(T_m)}{T_m} \right) \cdot \frac{\Delta T^2}{2} + \left(\frac{T_m \Delta c'_p(T_m) - \Delta c_p(T_m)}{T^2} \right) \cdot \frac{\Delta T^3}{6} + \dots \quad (\text{I.10})$$

où le degré de surfusion est donné par :

$$\Delta T = T_m - T \quad (\text{I.11})$$

et en définissant :

$$\Delta s(T_m) = s_s(T_m) - s_l(T_m) \quad (\text{I.12})$$

$$L = T_m |\Delta s(T_m)| \quad (\text{I.13})$$

Ainsi, en conservant que le premier terme de la série, on arrive à l'équation bien connue * :

$$|\Delta\mu| \simeq \frac{L \Delta T}{T_m} \quad (\text{I.14})$$

*La chaleur latente L est calculée pour le potentiel SW en annexe II

Annexe II

Chaleur latente

La chaleur latente L est la quantité de chaleur transférée (émise ou absorbée) lors d'une transition de phase. Dans notre cas, il s'agit d'une transition liquide/solide qui occasionne un gain en chaleur. On peut calculer cette quantité assez facilement dans l'ensemble canonique (NVT) à partir de l'énergie libre d'Helmholtz F :

$$F = U - TS \quad (\text{II.1})$$

Lors de la coexistence des phases ($\mu_s = \mu_l$), la différence d'énergie libre est nulle ($dF = 0$) à l'équilibre thermodynamique et ainsi :

$$dU = T dS = L \quad (\text{II.2})$$

puisque la chaleur est $dQ = T dS$.

Nous obtenons une chaleur latente de 0.340 eV/at. pour le potentiel SW en mesurant l'énergie interne moyenne du cristal et du liquide à partir de nos simulations à densité constante ($\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$) et température de 1662 K . On trouve une valeur similaire de 0.324 eV/at. à partir des potentiels chimiques calculés à pression nulle par Broughton et Li ^[9] et de l'équation I.14. Cependant, la chaleur latente du silicium calculée en laboratoire est de 0.521 eV/at. .

De même, pour un système évoluant dans l'ensemble isotherme et isobare (NPT), la chaleur latente est égale à la différence d'enthalpie ($H = U + PV$) entre les deux phases à coexistence :

$$L = T \Delta S = \Delta U + P \Delta V = \Delta H = H_l - H_s \quad (\text{II.3})$$

Annexe III

Intégration thermodynamique

Tout d'abord, rappelons que nous avons fixé la densité à celle du silicium à 0 K c'est-à-dire $\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$ pour nos simulations générées dans l'ensemble canonique. Toutes nos simulations sont conduites à une température de 1250 K soit 75% de la température de fusion. La densité du silicium SW cristallin à 1250 K est de 2.29 g/cm^3 .

On trouve l'énergie libre (divisée par $k_B T$) à partir de l'histogramme comptant le nombre de cristallites de taille n formé dans le liquide surfondu. La probabilité d'obtenir des cristallites de taille n dans le liquide métastable est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$P_{eq}(n) \propto \exp\left(\frac{-\Delta G(n)}{k_B T}\right) \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{\Delta G(n)}{k_B T} = -\ln\left(\frac{N(n)}{\sum_n N(n)}\right) + C \quad (\text{III.2})$$

Nous avons vu, à partir de la théorie classique de nucléation, l'équation 3.4 concernant l'énergie libre des cristallites $\Delta G(n)$. Puisque nous ne connaissons pas la tension de surface γ des nano-cristaux, nous écrirons cette dernière équation sous forme paramétrique :

$$\Delta G(n) = \Delta G_{sl} \cdot n + \alpha \cdot n^{2/3} + C \quad (\text{III.3})$$

Ici, ΔG_{sl} est la différence d'énergie libre entre les phases solide et liquide. Dans l'ensemble isotherme-isobare, il s'agit du potentiel chimique μ . On pose $\alpha = A \cdot \gamma$ où $A = (36\pi/\rho_s^2)^{1/3}$ pour des nano-cristaux de forme sphérique. Pour tracer la courbe paramétrique de l'énergie libre (équation III.3), nous devons d'abord calculer ΔG_{sl} .

Broughton et Li ^[9] ont calculé l'énergie libre du silicium liquide et solide avec le potentiel de SW en utilisant 512 atomes à pression nulle :

$$\Delta G_{sl}(P = 0) = -7.6973 \cdot 10^{-2} \text{ eV/at.} \quad (\text{III.4})$$

Puisque la pression de notre échantillon numérique n'est pas nulle lors de nos simulations NVT (par exemple, voir figure 4.3), nous devons faire une intégration thermodynamique à partir de l'énergie libre $\Delta G_{sl}(P = 0)$ pour trouver celle correspondant à notre densité.

À volume constant, on s'intéresse à l'énergie libre d'Helmholtz F au lieu de l'énergie libre de Gibbs G à pression constante :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -P \quad (\text{III.5})$$

où P est la pression interne.

$$\Delta F = \int_{F_1}^{F_2} dF = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV \quad (\text{III.6})$$

La différence d'énergie libre entre notre système à pression nulle et celui à densité constante ($\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$) est calculée par une intégration gaussienne à cinq valeurs :

$$\int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = \left(\frac{V_2 - V_1}{2}\right) \sum_{i=1}^5 w_i P(V_i) \quad (\text{III.7})$$

$$V_i = \left(\frac{V_2 - V_1}{2}\right) x_i + \left(\frac{V_2 + V_1}{2}\right) \quad (\text{III.8})$$

où x_i sont les cinq valeurs de l'intégration gaussienne avec leur poids relatif w_i .

Le volume final pour l'intégration est $V_2 = 20023.3817 \text{ \AA}^3$. Par contre, le volume initial à pression nulle du liquide est $V_{1,l} = 18827.8608 \text{ \AA}^3$ et du solide $V_{1,s} = 20277.6052 \text{ \AA}^3$.

À partir des valeurs du volume choisies par intégration gaussienne, nous avons lancé cinq simulations de DM pour le liquide et cinq pour le solide (tableau III.1). Notre système comprenait 1000 atomes dans l'ensemble canonique et nous obtenions la pression moyenne * après 350 pico-secondes de temps de simulation.

Donc, la différence d'énergie libre par atomes entre le système à la densité

*1 GPa = (1/160.219) eV/Å³

Volume (\AA^3)	Pression (GPa)
Solide	
20265.67956	0.04967
20218.93923	0.27888
20150.49345	0.60372
20082.04767	0.93222
20035.30734	1.15492
Liquide	
18883.94278	-0.16298
19103.74559	-0.73295
19425.62125	-1.25944
19747.49691	-1.67138
19967.29972	-1.79820

TAB. III.1: Pression moyenne du solide et liquide en fonction du volume pour l'intégration thermodynamique.

constante ($\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$) et celui à pression nulle pour le solide et liquide est :

$$\Delta F_s = 9.5879 \cdot 10^{-4} \text{ eV/at.} \quad (\text{III.9})$$

$$\Delta F_l = 5.5731 \cdot 10^{-3} \text{ eV/at.} \quad (\text{III.10})$$

Enfin, on trouve la différence d'énergie libre entre les deux phases pour notre système à $\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$:

$$\Delta F_{sl} = \left(F_s(P=0) + \Delta F_s \right) - \left(F_l(P=0) + \Delta F_l \right) \quad (\text{III.11})$$

$$\Delta F_{sl} = \Delta F_{sl}(P=0) + \Delta F_s - \Delta F_l \quad (\text{III.12})$$

$$\Delta F_{sl} = -8.1587 \cdot 10^{-2} \text{ eV/at.} \quad (\text{III.13})$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] U. Nakaya. *Snow Crystals : Natural and Artificial*. Harvard University Press, 1954.
- [2] M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine. *Nature*, 416 :409–413, 2002.
- [3] S.R. Stiffler, M.O. Thompson, and P.S. Peercy. *Phys. Rev. B*, 43 :9851–9855, 1991.
- [4] W.C. Swope and H.C. Andersen. *Phys. Rev. B*, 41 :7042–7054, 1990.
- [5] L.A. Baez and P. Clancy. *J. Chem. Phys.*, 102 :8138–8148, 1995.
- [6] H.E.A. Huitema, J.P. van der Eerden, J.J.M. Janssen, and H. Human. *Phys. Rev. B*, 62 :14690–14702, 2000.
- [7] U. Landman, W.D. Luedtke, M.W Ribarsky, R.N. Barnett, and C.L. Cleveland. *Phys. Rev. B*, 37 :4637–4646, 1988.
- [8] U. Landman, W.D. Luedtke, M.W Ribarsky, R.N. Barnett, and C.L. Cleveland. *Phys. Rev. B*, 37 :4647–4655, 1988.
- [9] J.Q Broughton and X.P. Li. *Phys. Rev. B*, 35 :9120–9127, 1987.
- [10] W.D. Luedtke and U. Landman. *Phys. Rev. B*, 37 :4656–4663, 1988.
- [11] W.D. Luedtke and U. Landman. *Phys. Rev. B*, 40 :1164–1174, 1989.
- [12] J.K. Bording and J. Tafto. *Phys. Rev. B*, 62 :8098–8103, 2000.
- [13] M.J. Uttormark, M.O. Thompson, and P. Clancy. *Phys. Rev. B*, 47 :15717–15726, 1993.
- [14] V.J. Anderson and H.N.W. Lekkerkerker. *Nature*, 416 :811–815, 2002.
- [15] S. Auer and D. Frenkel. *Nature*, 409 :1020–1023, 2001.
- [16] S.-T. Yau and P.G. Vekilov. *Nature*, 406 :494–497, 2000.
- [17] P.R. ten Wolde and D. Frenkel. *Science*, 277 :1975–1978, 1997.
- [18] M. Faraday. *Proc. R. Soc. London*, 10 :152, 1860.
- [19] V. Sadtchenko and G.E. Ewing. *J. Chem. Phys.*, 116 :4686–4697, 2002.
- [20] F. Sciortino, E. La Nave, and P. Tartaglia. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :155701–1 – 155701–4, 2003.

- [21] P.H. Poole, T. Grande, C.A. Angell, and P.F. McMillan. *Science*, 275 :322, 1997.
- [22] O. Mishima and H. E. Stanley. *Nature*, 396 :329–335, 1998.
- [23] I. Saika-Voivod, P.H. Poole, and F. Sciortino. *Nature*, 412 :514–517, 2001.
- [24] N. Funamori and K. Tsuji. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :255508–1 – 255508–4, 2002.
- [25] O. Ohtaka, H. Arima, H. Fukui, W. Utsumi, Y. Katayama, and A. Yoshiasa. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :155506–1 – 155506–4, 2004.
- [26] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi. *Nature*, 403 :170, 2000.
- [27] F.H. Stillinger and T. A. Weber. *Phys. Rev. B*, 31 :5262–5271, 1985.
- [28] H. Balamane, T. Halicioglu, and W.A. Tiller. *Phys. Rev. B*, 46 :2250–2279, 1992.
- [29] S. J. Cook and P. Clancy. *Phys. Rev. B*, 47 :7686–7699, 1993.
- [30] Y. Waseda and K. Suzuki. *Z. Physik B*, 20 :339–343, 1975.
- [31] Y. Waseda, K. Shinoda, K. Sugiyama, S. Takeda, K. Terashima, and J. M. Toguri. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 :4124–4128, 1995.
- [32] S. Ansell, S. Krishnan, J.J. Felten, and D.L. Price. *J. Phys. : Condens. Matter*, 10 :L73–L78, 1998.
- [33] N. W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [34] J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :632–635, 1986.
- [35] E. Kaxiras M.Z. Bazant. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :4370, 1996.
- [36] P. Keblinski, M.Z. Bazant, R.K. Dash, and M.M. Treacy. *Phys. Rev. B*, 66 :064104–1 – 064104–14, 2002.
- [37] I. Egry. *J. Non-Cryst. Solids*, 250-252 :63–69, 1999.
- [38] R.L.C. Vink, G.T. Barkema, W.F. van der Weg, and N. Mousseau. *J. Non-Cryst. Solids*, 282 :248, 2001.
- [39] S.M Nakhmanson and N. Mousseau. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :6627–6638, 2002.
- [40] G. Barkema and N. Mousseau. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :4358, 1996.

- [41] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [42] B. Smit D. Frenkel. *Understanding molecular simulation*. Academic Press, 1996.
- [43] S. Nosé. *Mol. Phys.*, 52 :255, 1984.
- [44] W.G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695, 1985.
- [45] H.C. Andersen. *J. Chem. Phys.*, 72 :2384, 1980.
- [46] D.J. Evans and G.P. Morris. *Chem. Phys.*, 77 :63, 1983.
- [47] D.J. Evans and G.P. Morris. *Phys. Rep.*, 1 :297, 1984.
- [48] J.M. Haile and H.W. Graben. *J. Chem. Phys.*, 73 :2412, 1980.
- [49] D. Brown and J.H.R. Clarke. *Mol. Phys.*, 51 :1243, 1984.
- [50] M. Ishimaru, K. Yoshida, T. Kumamoto, and T. Motooka. *Phys. Rev. B*, 54 :4638–4641, 1996.
- [51] N.S. Chizhevskaya V. M. Glazov and N.N. Glagoleva. *Liquid semiconductors*. Plenum Press, 1969.
- [52] C.A. Angell, S. Borick, and Grabow. *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207 :463–471, 1996.
- [53] P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger. *Nature*, 410 :259–267, 2001.
- [54] H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, and S. Kimura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 :3803–3807, 1994.
- [55] H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, and S. Kimura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 :6078–6081, 1994.
- [56] N. Jaske, Y. Kadiri, and J.-L. Bretonnet. *Phys. Rev. B*, 61 :14287–14290, 2000.
- [57] C.S. Liu, Z.G. Zhu, J. Xia, and D.Y. Sun. *Phys. Rev. B*, 60 :3194–3199, 1999.
- [58] M. Ishimaru, K. Yoshida, and T. Motooka. *Phys. Rev. B*, 53 :7176–7181, 1996.
- [59] E. Kim and Y.H. Lee. *Phys. Rev. B*, 49 :1743–1749, 1994.
- [60] I. Stich, R. Car, and M. Parrinello. *Phys. Rev. B*, 44 :4262–4274, 1991.
- [61] A.C. Mitus, A.Z. Patashinskii, and B.I. Shumilo. *Phys. Lett. A*, 113 :41, 1985.
- [62] J.C. Jamieson. *Science*, 139 :762, 1963.
- [63] H. Olijnyk, S.K. Sikka, and W.B. Holzapfel. *Phys. Lett.*, 103A :137–140, 1984.

- [64] J.Z. Hu and I. L. Spain. *Solid State Commun.*, 51 :263–266, 1984.
- [65] S. Aasland and P.F. McMillan. *Nature*, 369 :633–636, 1994.
- [66] O. Mishima and H. E. Stanley. *Nature*, 392 :164–168, 1998.
- [67] O. Mishima. *Nature*, 384 :546–549, 1996.
- [68] O. Mishima, K. Takemura, and K. Aoki. *Science*, 254 :406–410, 1991.
- [69] M. Durandurdu and D. Drabold. *Phys. Rev. B*, 64 :14101–1, 2001.
- [70] S. Sastry and C.A. Angell. *Nature Materials*, 2 :739–743, 2003.
- [71] F.P. Bundy. *J. Chem. Phys.*, 41 :3809–3814, 1964.
- [72] http://pruffie.mit.edu/~ccarter/3.21/Lecture_24/Lecture_24.html.
- [73] J. Feder, K. C. Russell, J. Lothe, and G. M. Pound. *Adv. Phys.*, 15 :111, 1966.
- [74] J.D. Honeycutt and H.C. Andersen. *Chem. Phys. Lett.*, 108 :535–538, 1984.
- [75] J.D. Honeycutt and H.C. Andersen. *J. Phys. Chem.*, 91 :4950–4963, 1987.
- [76] P.L. Liu, R. Yen, N. Bloembergen, and R.T. Hodgson. *Appl. Phys. Lett.*, 34 :864, 1979.
- [77] R. Tsu, R.T. Hodgson, T.Y. Yan, and J.E.E. Baglin. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1356, 1979.
- [78] M.O. Thompson, J.W. Mayer, A.G. Cullis, H.C. Webber, N.G. Chew, J.M. Poate, and D.C. Jacobson. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :896, 1983.
- [79] T. Motooka, K. Nisihira, S. Munetoh, K. Moriguchi, and A. Shintani. *Phys. Rev. B*, 61 :8537–8540, 2000.
- [80] P.J. Steinhardt and D.R. Nelson. *Phys. Rev. B*, 28 :784–804, 1983.
- [81] M. R. Zachariah, M.J. Carrier, and E. Blaisten-Barojas. *J. Chem. Phys.*, 100 :14856–14864, 1996.
- [82] P. Pirouz, R. Chaim, C.J.D. Hetherington, U. Dahmen, and K.H. Westmacott. *Acta Metall. Mater.*, 38 :313, 1990.
- [83] Y. Zhang, Z. Iqbal, S. Vijayalakshmi, and H. Grebel. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :2758–2760, 1999.
- [84] H.M. Jennings and M.H. Richman. *Science*, 193 :1242–1243, 1976.
- [85] N. Mousseau, P. Beaucage, and F. Valiquette. *Materials Research Society, Symposium proceedings*, 763 :A11.1, 2003.

- [86] K.A. Jackson. *Nucleation phenomena : a symposium*. A.S. Micheals (American Chemical Society), 1965.
- [87] T. Motooka, K. Nisihira, R. Oshima, H. Nishizawa, and F. Hori. *Phys. Rev. B*, 65 :081304-1 – 081304-4, 2002.
- [88] N.G. van Kampen. *J. Statist. Phys.*, 70 :15-23, 1993.
- [89] H. van Beijeren. *J. Statist. Phys.*, 110 :1397-1410, 2003.
- [90] G. Grimmett. *Probability and Random Processes*. Clarendon, 1981.
- [91] K. Brendel, G.T. Barkema, and H. van Beijeren. *en préparation*.
- [92] D. Kashchiev. *Nucleation : basic theory with applications*. Butterworth-Heinemann, 2000.



2

2

